



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

MAYRA MARTINELLI COSTA

EMPREGO DA NIÓBIA COMO SUPORTE EM CATALISADORES PARA HIDROGENAÇÃO
DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM FASE LÍQUIDA

USE OF NIOBIA AS SUPPORT IN CATALYSTS FOR THE HYDROGENATION OF
FURFURAL TO FURFURYL ALCOHOL IN LIQUID PHASE

CAMPINAS

2021

MAYRA MARTINELLI COSTA

EMPREGO DA NIÓBIA COMO SUPORTE EM CATALISADORES PARA HIDROGENAÇÃO
DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM FASE LÍQUIDA

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestra em
Engenharia Química.

Supervisor/Orientador: RAPHAEL SOEIRO SUPPINO

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA MAYRA
MARTINELLI COSTA E ORIENTADA PELO
PROF. DR. RAPHAEL SOEIRO SUPPINO.

CAMPINAS

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C823e Costa, Mayra Martinelli, 1996-
Emprego da nióbia como suporte em catalisadores para hidrogenação de
furfural a álcool furfurílico em fase líquida / Mayra Martinelli Costa. – Campinas,
SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Raphael Soeiro Suppino.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

1. Nióbio. 2. Furfural. 3. Biomassa. 4. Catalisadores de níquel. 5.
Catalisadores de cobre. 6. Catalisadores de paládio. 7. Catalisadores de
rutênio. I. Suppino, Raphael Soeiro, 1984-. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Use of niobia as support in catalysts for the hydrogenation of
furfural to furfuryl alcohol in liquid phase

Palavras-chave em inglês:

Niobium

Furfural

Biomass

Nickel catalysts

Copper catalysts

Palladium catalysts

Ruthenium catalysts

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Raphael Soeiro Suppino [Orientador]

Gustavo Doubek

Janaina Fernandes Gomes

Data de defesa: 26-02-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4778-1508>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0199562743676322>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Mayra Martinelli
Costa em 26 de fevereiro de 2021 pela banca examinadora constituída pelos doutores

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino
Presidente e Orientador - FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. Gustavo Doubek
FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Dra. Janaina Fernandes Gomes
DEQ – UFSCar
Videoconferência

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no
SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da
Unidade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e a Nossa Senhora, por me fortalecerem e me guiarem ao longo da minha caminhada.

A minha família, em especial aos meus pais Denise e Rubens, por me apoiarem e estarem presentes em todos os momentos. Este trabalho é fruto de toda a confiança que sempre depositaram em mim.

Aos amigos de Sorocaba e Campinas, pela paciência e incentivo, além dos bons momentos que levo comigo em meu coração e minha memória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Raphael Suppino, pela oportunidade concedida. Agradeço pela confiança e pelo apoio ao longo de todos os desafios enfrentados.

À Dra. Silvia Moya, por suas inúmeras contribuições neste trabalho.

Aos colegas de laboratório, que foram essenciais para meu desenvolvimento pessoal e profissional. Muito obrigada pela convivência, pela troca de experiências e, sobretudo, pela amizade.

À Eduarda Duarte, aluna de iniciação científica que me acompanhou neste projeto. Agradeço por toda a dedicação e interesse, seus questionamentos nos moveram adiante.

Ao Prof. Dr. Gustavo Doubek, por permitir o uso das instalações do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC).

À Mara, técnica do LDPC, e aos colegas Éder e Jorge, por todos os ensinamentos ao longo dos últimos anos. Nossa amizade tornou meus dias de experimento mais leves e divertidos.

À Kathlen, pela condução das análises de TPD-NH₃ e por sempre estar disposta a nos ajudar.

À Carla Santos, pela condução das análises de TPR.

Ao Prof. Dr. Richard Landers (IFGW), pela condução das análises de XPS.

Ao Prof. Dr. Edson Tomaz, pela permissão de uso do CG-MS, e à Bárbara Ribeiro, pelo auxílio.

À Faculdade de Engenharia Química e a todos os professores e funcionários, por quem tenho imensa admiração, respeito e gratidão.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento do óxido de nióbio utilizado na pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de mestrado (Processo: 130783/2019-6).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Este trabalho também se encontra no escopo de projetos do Processo 2015/20630-4 da FAPESP.

RESUMO

O estudo de catalisadores suportados para uso em reações químicas de conversão do furfural, molécula plataforma proveniente da biomassa, abre caminho para o desenvolvimento de novos processos inseridos no conceito de biorrefinarias. O álcool furfurílico, produto da hidrogenação do furfural, possui importantes aplicações industriais, sobretudo na fabricação de resinas. Metais nobres e básicos podem compor a fase ativa do catalisador, dentre os quais foram escolhidos Ni, Cu, Pd e Ru para esta pesquisa. A escolha da nióbia (Nb_2O_5) como suporte se dá por suas propriedades químicas e estruturais, notadamente sua acidez natural e área superficial específica, além de apresentar elevada disponibilidade em território nacional. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores de metais suportados em Nb_2O_5 na hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase líquida. Os catalisadores foram sintetizados por impregnação úmida, com prévia calcinação do suporte. O teor metálico do catalisador de Ni foi variado entre 5 e 20%. Metais básicos (Ni e Cu) foram reduzidos sob fluxo de H_2 e metais nobres (Pd e Ru) foram reduzidos utilizando-se formaldeído em sua preparação. As reações foram conduzidas em um reator Parr do tipo *slurry*, sob pressão de H_2 de 5 MPa, temperatura de 150°C e 2-propanol foi utilizado como solvente. Com o intuito de correlacionar os resultados obtidos com as propriedades físico-químicas dos materiais, o suporte e os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de N_2 , EDS, DRX, TPR, TPD- NH_3 e XPS. A temperatura de calcinação do suporte permitiu a síntese de materiais não-cristalinos e com alta área superficial específica. Há indícios de que a redução por formaldeído evitou o agregamento de partículas nos metais nobres, enquanto a exposição ao fluxo de H_2 permitiu um elevado grau de redução para metais básicos. A elevação do teor metálico em catalisadores de Ni intensificou o bloqueio dos poros, principalmente no sólido 15% Ni/ Nb_2O_5 , mas de modo geral contribuiu para o aumento da atividade catalítica. Catalisadores de Ni e Cu apresentaram alta seletividade a álcool furfurílico, porém o sólido Cu/ Nb_2O_5 apresentou uma conversão de furfural de apenas 15% devido à perda de sítios ativos na superfície. Catalisadores de Pd e Ru forneceram altas taxas iniciais de reação e possibilitaram a conversão completa do furfural, porém enquanto Pd/ Nb_2O_5 apresentou seletividade crescente a álcool tetraidrofurfurílico, Ru/ Nb_2O_5 possibilitou a formação de álcool furfurílico nas primeiras 2 horas de reação. A presença de sítios ácidos na superfície catalítica favoreceu a formação de subprodutos, especialmente éter difurfurílico.

Palavras-chave: nióbia, metal suportado, álcool furfurílico, álcool tetraidrofurfurílico.

ABSTRACT

The study of supported catalysts applied in chemical reactions for the conversion of furfural, a platform molecule obtained from biomass, enables the development of new processes inserted in the concept of biorefineries. Furfuryl alcohol, a furfural hydrogenation product, has important industrial applications, especially in the manufacturing of resins. Noble and base metals may constitute the active phase of the catalyst, of which Ni, Cu, Pd and Ru have been chosen for this research. The choice of niobia (Nb_2O_5) as support is due to its chemical and structural properties, especially its natural acidity and specific surface area, besides being highly available in national territory. Therefore, this research aimed to evaluate the performance of metal catalysts supported on Nb_2O_5 in the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid phase. The catalysts were synthesized by wet impregnation, with prior calcination of the support. The metal loading of the Ni catalyst was varied between 5 and 20 wt%. Base metals (Ni and Cu) were reduced under H_2 flow and noble metals (Pd and Ru) were reduced using formaldehyde in their preparation. The reactions were conducted in a slurry Parr reactor under H_2 pressure of 5 MPa, temperature of 150°C and 2-propanol was used as solvent. In order to correlate the obtained results with the physicochemical properties of the materials, support and catalysts were characterized by N_2 physisorption, EDS, XRD, TPR, TPD- NH_3 and XPS. The calcination temperature of the support allowed the synthesis of non-crystalline materials with high specific surface area. There are indications that the reduction by formaldehyde prevented particle aggregation in noble metals, while the exposure to H_2 flow allowed a high degree of reduction for base metals. The increase of metal loading on Ni catalysts intensified pore blockage, mainly in the solid 15% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, but in general it contributed to an increase in catalytic activity. Ni and Cu catalysts showed high selectivity to furfuryl alcohol, however the solid $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ presented a furfural conversion of only 15% due to the loss of active sites on the surface. Pd and Ru catalysts provided high initial reaction rates and enabled complete furfural conversion, but while $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ showed increasing selectivity to tetrahydrofurfuryl alcohol, $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ enabled the formation of furfuryl alcohol in the first 2 hours of reaction. The presence of acid sites on the catalytic surface favored the formation of by-products, especially difurfuryl ether.

Keywords: niobia, supported metal, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Número de artigos científicos publicados correlacionados ao tema deste trabalho ao longo dos últimos anos.	20
Figura 2 - Componentes primários da biomassa lignocelulósica.	25
Figura 3 - Reações químicas para obtenção de furfural a partir da biomassa.	26
Figura 4 - Esquema representativo do Processo Rosenlew.	27
Figura 5 - Exemplos de compostos químicos derivados da xilose e do furfural.	29
Figura 6 - Etapas da reação catalítica heterogênea.	31
Figura 7 - Principais características que influenciam a performance de um catalisador sólido.	34
Figura 8 - Formação de intermediários na hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase gasosa.	37
Figura 9 - Mecanismo da hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase líquida.	38
Figura 10 - Representação esquemática da hidrogenação de furfural a álcool tetraidrofurfurílico.	39
Figura 11 - Representação esquemática da descarbonilação e hidredesoxigenação do furfural.	40
Figura 12 - Estruturas cristalinas do Nb_2O_5 conforme a temperatura.	43
Figura 13 - Comportamento dos sítios ácidos de Lewis e Brönsted do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com a temperatura de pré-tratamento. Medidas obtidas via espectroscopia de infravermelho, nos comprimentos de onda referentes aos sítios ácidos de Lewis e Brönsted.	44
Figura 14 - Esquema representativo do procedimento de preparação dos catalisadores.	54
Figura 15 - Esquema experimental da impregnação úmida.	54
Figura 16 - Representação esquemática do poro, para ilustrar o modelo BJH.	58
Figura 17 - Fluxograma do reator Parr para hidrogenação.	65
Figura 18 - Gráfico representativo da rampa de aquecimento do forno.	67
Figura 19 - Resultados de titulação potenciométrica para o precursor $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e para o suporte Nb_2O_5 obtido a partir da calcinação a 400°C	70
Figura 20 - Difratomogramas das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ calcinadas a 400°C e 500°C	71
Figura 21 - Difratomogramas referentes ao suporte Nb_2O_5 e aos catalisadores contendo 5, 10, 15 e 20% Ni.	76
Figura 22 - Difratomogramas referentes ao suporte Nb_2O_5 e ao catalisador 20% Cu/ Nb_2O_5	77

Figura 23 - Difrátogramas referentes ao suporte Nb ₂ O ₅ e aos catalisadores 5% Pd/Nb ₂ O ₅ e 5% Ru/Nb ₂ O ₅	78
Figura 24 - Perfis de TPR do suporte Nb ₂ O ₅ e dos sólidos 5, 10, 15 e 20% Ni/Nb ₂ O ₅	80
Figura 25 - Perfis de TPR do suporte Nb ₂ O ₅ e do sólido 20% Cu/Nb ₂ O ₅	80
Figura 26 - Perfis de TPR do suporte Nb ₂ O ₅ e dos sólidos 5% Pd/Nb ₂ O ₅ e 5% Ru/Nb ₂ O ₅	81
Figura 27 - Espectro da camada 2p _{3/2} do elemento Ni referente ao sólido 5% Ni/Nb ₂ O ₅	84
Figura 28 - Espectro da camada 2p _{3/2} do elemento Ni referente ao sólido 10% Ni/Nb ₂ O ₅ (ampliação de 2x).	84
Figura 29 - Espectro da camada 2p _{3/2} do elemento Ni referente ao sólido 15% Ni/Nb ₂ O ₅ (ampliação de 2x).	85
Figura 30 - Espectro da camada 2p _{3/2} do elemento Ni referente ao sólido 20% Ni/Nb ₂ O ₅ (ampliação de 2x).	85
Figura 31 - Espectro da camada 2p _{3/2} do elemento Cu referente ao sólido 20% Cu/Nb ₂ O ₅ (ampliação de 4x).	86
Figura 32 - Espectro da camada 3d do elemento Pd referente ao sólido 5% Pd/Nb ₂ O ₅	87
Figura 33 - Espectro da camada 3d do elemento Ru referente ao sólido 5% Ru/Nb ₂ O ₅	89
Figura 34 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao suporte Nb ₂ O ₅ (ampliação de 2x).....	91
Figura 35 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 5% Ni/Nb ₂ O ₅	92
Figura 36 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 10% Ni/Nb ₂ O ₅	92
Figura 37 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 15% Ni/Nb ₂ O ₅	93
Figura 38 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 20% Ni/Nb ₂ O ₅	93
Figura 39 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 20% Cu/Nb ₂ O ₅	94
Figura 40 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 5% Pd/Nb ₂ O ₅	94
Figura 41 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 5% Ru/Nb ₂ O ₅	95
Figura 42 - Perfis de TPD-NH ₃ referentes ao suporte e aos catalisadores de Ni/Nb ₂ O ₅	97
Figura 43 - Perfis de TPD-NH ₃ referentes ao suporte e aos catalisadores Cu, Pd e Ru/Nb ₂ O ₅ (ampliação de 2x).	98
Figura 44 - Concentrações de furfural [FUR] e álcool furfurílico [FA] ao longo das reações com catalisadores de Ni/Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H ₂ , 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.	104
Figura 45 - Conversão de furfural (X) e seletividade a álcool furfurílico (S) ao longo das reações com catalisadores de Ni/Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H ₂ , 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação. ...	104

Figura 46 - Concentrações de furfural e álcool furfurílico ao longo da reação catalisada por 20% Cu/Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H ₂ , 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.....	107
Figura 47 - Conversão de furfural (FUR) e seletividade a álcool furfurílico (FA) ao longo da reação catalisada por 20% Cu/Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H ₂ , 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação. ...	107
Figura 48 - Concentrações de furfural, álcool furfurílico e álcool tetraidrofurfurílico ao longo da reação catalisada por 5% Pd/Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H ₂ , 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação. ...	109
Figura 49 - Conversão de furfural (FUR) e seletividade a álcool furfurílico (FA) e a álcool tetraidrofurfurílico (THFA) ao longo da reação catalisada por 5% Pd/Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H ₂ , 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.	109
Figura 50 - Concentrações de furfural, álcool furfurílico e álcool tetraidrofurfurílico ao longo da reação catalisada por 5% Ru/Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H ₂ , 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação. ...	112
Figura 51 - Conversão de furfural (FUR) e seletividade a álcool furfurílico (FA) e a álcool tetraidrofurfurílico (THFA) ao longo da reação catalisada por 5% Ru/Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H ₂ , 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.	112
Figura 52 - Atual rota de produção industrial de éter difurfurílico.	115
Figura 53 - Áreas relativas de FA, THFA e éter difurfurílico, com relação ao padrão interno heptano, identificadas por CG após 5 h de reação.....	116
Figura 54 - Áreas relativas de éter difurfurílico, com relação ao padrão interno heptano, identificadas por CG ao longo das 5 h de reação.	117
Figura 55 - Diferentes rotas de reação envolvendo furfural na presença de H ₂ , com destaque aos produtos encontrados nesta pesquisa.....	118
Figura A1 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o suporte Nb ₂ O ₅	136
Figura A2 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 5% Ni/Nb ₂ O ₅	136
Figura A3 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 10% Ni/Nb ₂ O ₅	137

Figura A4 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 15% Ni/Nb ₂ O ₅	137
Figura A5 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 20% Ni/Nb ₂ O ₅	138
Figura A6 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 20% Cu/Nb ₂ O ₅	138
Figura A7 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 5% Pd/Nb ₂ O ₅	139
Figura A8 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 5% Ru/Nb ₂ O ₅	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Revisão bibliográfica dos trabalhos da literatura: 1) Reações de hidrogenação com catalisadores de metais suportados em nióbia; 2) Reações de hidrogenação de furfural com catalisadores de Ni, Cu, Pd e Ru suportados em outros materiais	51
Tabela 2 - Informações principais sobre os catalisadores preparados	55
Tabela 3 - Informações sobre os métodos de caracterização dos materiais	55
Tabela 4 - Condições experimentais da análise de TPR.....	63
Tabela 5 - Condições reacionais a serem utilizadas	65
Tabela 6 - Condições de análise cromatográfica	66
Tabela 7 - Teores mássicos (metal, Nb e O) e valores para a razão Nb/O, fornecidos por EDS	73
Tabela 8 - Características texturais do suporte e dos catalisadores sintetizados, obtidas a partir das análises de fisissorção de N ₂ a -196°C (BET e BJH).....	75
Tabela 9 - Características texturais, segundo as análises de fisissorção de N ₂ a -196°C, e tamanho médio de cristalito de Ni e Cu, calculado através da Equação de Scherrer	77
Tabela 10 - Temperatura e consumo de H ₂ referentes aos picos identificados pelas análises de TPR dos catalisadores.....	81
Tabela 11 - Composição superficial provável e consumo nominal de H ₂ das espécies presentes, obtidos a partir das análises de TPR e XPS	90
Tabela 12 - Comparação dos valores de composição atômica obtidos por XPS e EDS, incluindo a composição atômica nominal	96
Tabela 13 - Acidez total e densidade de sítios ácidos nos materiais sintetizados, obtidas por TPD-NH ₃	98
Tabela 14 - Desempenho dos catalisadores de Ni após 5 horas de reação, mensurado através da conversão de furfural (X _{FUR}), seletividade a FA (S _{FA}), rendimento de FA (R _{FA}), balanço de carbono (B.C.) e taxa inicial de reação expressa em termos de massa (r ₀) e área (r ₀ ')	101
Tabela 15 - Desempenho dos catalisadores de Cu, Pd e Ru após 5 horas de reação, mensurado através da conversão (X _{FUR}), seletividade (S _{FA} e S _{THFA}), rendimento (R _{FA} e R _{THFA}), balanço de carbono (B.C.) e taxa inicial de reação expressa em termos de massa (r ₀) e área (r ₀ ')	105
Tabela 16 - Subprodutos de reação identificados através das análises de CG-MS, realizadas para a alíquota final de reação (5 h)	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Modelo de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Modelo de Barret, Joyner e Halenda
CG	Cromatografia a gás
CG-MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia
pH	Potencial hidrogeniônico
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia à temperatura programada
TPR	Redução à temperatura programada
wt%	Porcentagem em massa (<i>weight percentage</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

$[H^+]$	Concentração de prótons
$[OH^-]$	Concentração de hidroxilas
β	Largura do pico à meia altura (DRX)
$\Delta C_{\text{produto}}$	Diferença entre a concentração final e inicial do produto
Δt_m	Diferença entre dois valores consecutivos de t_m
$\Delta t \Sigma S$	Mudança de volume do filme de gás adsorvido remanescente
ΔV_{ads}	Diferença entre dois valores consecutivos de V_{ads}
ΔV_{liq}	Diferença entre dois valores consecutivos de V_{liq}
θ	Ângulo de incidência do raio X
λ	Comprimento de onda
σ_M	Área superficial de uma molécula de N_2
ΣS	Área do filme adsorvido acumulada
Φ	Função trabalho do espectrômetro
a	Concentração da fase sólida em suspensão
B.C.	Balanço de carbono
c	Parâmetro relacionado à energia de adsorção da primeira camada
C_A	Concentração de ácido forte
C_B	Concentração de base forte antes da titulação
C_{furf}	Concentração de furfural em um determinado tempo
$C_{\text{furf},0}$	Concentração inicial de furfural
d	Distância interatômica específica
D_p	Diâmetro médio dos poros
E_B	Energia de ligação do fotoelétron do átomo
E_k	Energia cinética dos elétrons que deixam a amostra
FA	Álcool furfurílico
FUR	Furfural
$h\nu$	Energia do fóton incidente
K	Constante característica da Equação de Scherrer
n	Número inteiro positivo da Lei de Bragg
N_A	Número de Avogadro
P	Pressão do gás na temperatura do experimento
P_0	Pressão de vapor do gás na temperatura do experimento

Q	Carga superficial
R	Rendimento de determinado produto
r_0	Taxa inicial de reação (massa)
r_0'	Taxa inicial de reação (área)
R_k	Valor médio para o raio de Kelvin em pontos consecutivos
r_k	Raio de Kelvin
R_p	Valor médio para o raio do poro em pontos consecutivos
r_p	Raio do poro
S	Seletividade a determinado produto
S_{BET}	Área superficial calculada através do modelo BET
t	Tamanho médio do cristalito metálico
THFA	Álcool tetraidrofurfurílico
t_m	Espessura da monocamada de gás adsorvida
V_{ads}	Volume de gás adsorvido à pressão P
V_{liq}	Volume de líquido condensado
V_M	Volume do gás adsorvido na monocamada
V_{molar}	Volume molar de N_2 a $-196^\circ C$
V_p	Volume do poro
X_{FUR}	Conversão de furfural

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo geral	22
2.2. Objetivos específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Processos químicos envolvendo o uso de biomassa	23
3.2. Furfural e seus derivados	25
3.3. Catalisadores heterogêneos.....	31
3.4. Reações de conversão de furfural na presença de H ₂	35
3.5. Nb ₂ O ₅ como suporte catalítico.....	41
3.6. Metais utilizados como fase ativa para hidrogenação do furfural	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1. Preparação dos catalisadores	52
4.2. Métodos de caracterização	55
4.2.1. Titulação potenciométrica do sólido Nb ₂ O ₅	56
4.2.2. Fisissorção de nitrogênio a -196°C.....	57
4.2.3. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	59
4.2.4. Difração de raios X (DRX).....	60
4.2.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	61
4.2.6. Redução à temperatura programada (TPR)	62
4.2.7. Dessorção de NH ₃ à temperatura programada (TPD-NH ₃).....	63
4.3. Testes catalíticos	64
4.3.1. Condições reacionais	64
4.3.2. Quantificação dos compostos via cromatografia a gás (CG)	66
4.3.3. Identificação de subprodutos por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS)	68
5. RESULTADOS	70
5.1. Análises preliminares para estabelecimento das condições experimentais	70
5.1.1. Titulação potenciométrica	70
5.1.2. Difração de raios X (DRX).....	71
5.2. Caracterização dos materiais sintetizados.....	72
5.2.1. Composição elementar do suporte e dos catalisadores.....	72

5.2.2.	Características texturais e estruturais dos sólidos sintetizados.....	74
5.2.3.	Análise da formação das fases ativas e da natureza da superfície catalítica	79
5.2.4.	Acidez do suporte e dos catalisadores	97
5.3.	Testes catalíticos	100
5.3.1.	Solvente 2-propanol.....	100
5.3.2.	Reação com suporte (branco)	100
5.3.3.	Reação com catalisadores de Ni	101
5.3.4.	Reação com catalisadores de Cu, Pd e Ru.....	105
5.3.5.	Subprodutos identificados a partir da análise de CG-MS.....	114
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	120
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
8.	APÊNDICE	136
8.1.	Apêndice A - Cromatogramas referentes à análise de CG-MS	136
ANEXO - Permissão concedida pela <i>Chemical Society of Japan</i> para uso da Figura 13		140

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a matriz energética mundial é predominantemente dominada pelo uso de combustíveis fósseis, compostos não renováveis e prejudiciais ao ambiente. Sendo assim, é prudente e necessário diversificá-la. A biomassa lignocelulósica constitui uma alternativa viável e vantajosa ao uso do petróleo, pois além de possibilitar a obtenção de biocombustíveis como o etanol, compostos orgânicos de grande importância industrial podem ser obtidos a partir dela, em processos de produção complementares e integrados nas biorrefinarias (GHATAK, 2011).

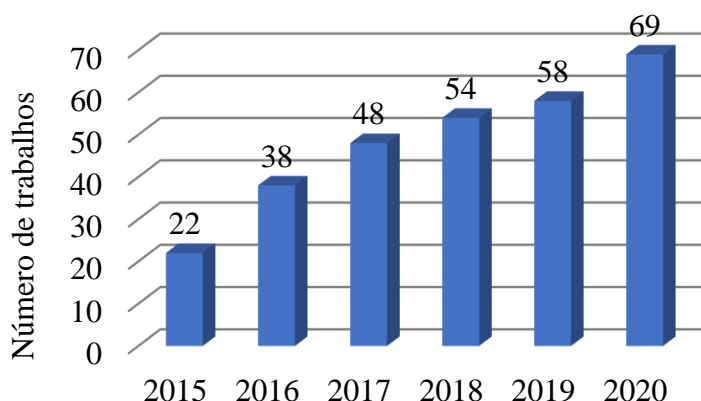
O furfural destaca-se entre os compostos químicos provenientes da biomassa. Obtido a partir da reação de desidratação da xilose, monossacarídeo presente na hemicelulose, o furfural é precursor de uma série de moléculas essenciais na fabricação de polímeros, resinas, solventes e combustíveis (CAI et al., 2014).

Atualmente, cerca de 65% do furfural produzido no mundo é direcionado à obtenção de álcool furfurílico, produto da hidrogenação do furfural. O álcool furfurílico é utilizado na fabricação de resinas de fundição, às quais promove estabilidade térmica, mecânica e química, além de resistência à corrosão. A hidrogenação do furfural pode também atingir o anel aromático, formando o álcool tetraidrofurfurílico, que pode ser utilizado na produção de solventes, agroquímicos e produtos farmacêuticos. Na presença de sítios ácidos, o álcool furfurílico pode sofrer hidroxidação produzindo 2-metilfurano, molécula com alto poder de solvatação e grande potencial combustível. Além disso, em altas temperaturas, é comum observar a ocorrência da descarboxilação do furfural, produzindo furano (MARISCAL et al., 2016; WANG et al., 2019; YAN et al., 2014).

O interesse científico na reação de hidrogenação do furfural tem aumentado ao longo dos anos. Em pesquisa realizada na plataforma virtual *Web of Science*, procurando-se as palavras chave “*furfural*” e “*hydrogenation*” contidas no título de artigos científicos, é notável o crescimento do número de trabalhos sobre o tema desde 2015, como indicado na Figura 1.

Catalisadores suportados são muito utilizados em reações químicas industriais. Fatores como tamanho da nanopartícula e dispersão metálica devem ser avaliados no processo de escolha do catalisador (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015). Em contato com H_2 , o furfural pode originar diversos produtos. Desse modo, as condições reacionais e a escolha do catalisador empregado são de extrema importância, pois afetam diretamente a seletividade da reação (MARISCAL et al., 2016).

Figura 1 - Número de artigos científicos publicados correlacionados ao tema deste trabalho ao longo dos últimos anos.



Fonte: autoria própria. Pesquisa feita na plataforma Web of Science em 18/01/2021.

Dentre os metais mais utilizados em reações de hidrogenação, destacam-se Ni, Cu, Pd e Ru. Estudos recentes demonstraram que esses metais, geralmente suportados em carvão ativado, TiO_2 , Al_2O_3 e SiO_2 , fornecem alta conversão de furfural e podem ser seletivos a diferentes produtos. Algumas tendências puderam ser observadas: os catalisadores de Pd normalmente apresentam excelente atividade catalítica, com seletividade preferencial a álcool tetraidrofurfurílico, enquanto catalisadores de Cu e Ru são mais seletivos a álcool furfurílico, porém fornecem menores conversões em comparação ao Pd (ALDOSARI et al., 2016; FULAJTÁROVA et al., 2015; NASCIMENTO, 2018; SITTHISA; RESASCO, 2011).

Quanto ao suporte catalítico, é preferível o uso de materiais estáveis em meio reacional, com boas propriedades mecânicas e estruturais. Normalmente são utilizados suportes de alta área superficial e porosidade para favorecer a adsorção dos reagentes nos sítios ativos (PEREGO; VILLA, 1997). A nióbia, denominação comumente usada para o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), reúne essas características e está sendo cada vez mais utilizada como suporte catalítico em reações de hidrogenação. Além disso, um dos grandes fatores que favorece sua utilização é a vasta disponibilidade em território nacional, sendo o Brasil responsável por 88% da produção mundial de nióbio (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2019).

A atividade catalítica do Nb_2O_5 depende de seu grau de hidratação, bem como da fase cristalina em que o sólido se encontra, visto que apresenta polimorfismo. Para temperaturas de calcinação entre 100 e 500°C, pode ser observada a presença simultânea dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983). Dessa forma, nos catalisadores

suportados deste projeto, além dos sítios metálicos que promovem a hidrogenação do furfural, a presença de sítios ácidos no suporte pode favorecer outras rotas reacionais.

Cabe destacar que este trabalho foi desenvolvido no escopo dos temas estudados no Laboratório de Engenharia de Processos Catalíticos e Biorrefinarias (LEPCatBior). O uso da nióbia tem sido explorado pelos membros do grupo na tentativa de viabilizar a aplicação desse material em reações de conversão de biomassa. DE LIMA (2020) realizou um estudo detalhado da aplicação de catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de desidratação da xilose a furfural, destrinchando o papel dos sítios ácidos e também o efeito de tratamentos ácidos no material. MOURA (2019) explorou a mesma temática, com foco voltado à cinética e simulação de um processo de stripping reativo. Ambos os trabalhos concluíram que catalisadores constituídos de nióbia em sua fase ativa são alternativas viáveis para a desidratação da xilose a furfural. Estudos prévios realizados por NASCIMENTO (2018) mostraram bons desempenhos dos metais Cu, Pd e Ru suportados em Al_2O_3 na reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.

Assim, o presente trabalho foi concebido a partir do questionamento: qual seria a influência da nióbia como suporte em catalisadores para hidrogenação de furfural? A partir daí, uma série de desdobramentos surgiram, mas se acredita que a questão principal foi respondida: catalisadores de Ni, Cu, Pd e Ru suportados em Nb_2O_5 são capazes, em maior ou menor grau, de hidrogenar o furfural a álcool furfurílico e/ou álcool tetraidrofurfurílico, ao passo que a acidez do suporte também tem papel crucial na reação. Os resultados do trabalho motivaram o grupo a seguir adiante, e atualmente busca-se desenvolver catalisadores bifuncionais de metais suportados em nióbia na reação de conversão direta de xilose a álcool furfurílico, avaliando-se também o uso de pellets em reação contínua.

Dado o exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e avaliar o desempenho de catalisadores suportados em Nb_2O_5 para a hidrogenação de furfural em fase líquida. Ressalta-se que o uso da nióbia em reações de hidrogenação de furfural ainda é pouco explorado na literatura, sendo encontradas apenas três pesquisas sobre o tema (AN et al., 2013; JOUVE et al., 2019; ROJAS et al., 2008) e portanto se configura como a principal contribuição deste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o desempenho de catalisadores de Ni, Cu, Pd ou Ru suportados em Nb₂O₅ na reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase líquida.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a temperatura de calcinação do ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O) para a preparação do suporte Nb₂O₅, analisando a evolução da cristalinidade do sólido;
- Sintetizar catalisadores metálicos suportados em Nb₂O₅ via impregnação úmida;
- Reduzir os catalisadores de Ni e Cu sob fluxo de hidrogênio e utilizar formaldeído como agente redutor em catalisadores de Pd e Ru, avaliando a eficácia de cada método;
- Efetuar análises de caracterização do suporte e dos catalisadores, com o intuito de correlacionar suas características físico-químicas com seu desempenho em reação;
- Identificar as rotas reacionais favorecidas através da realização de testes catalíticos em fase líquida e da quantificação dos produtos formados via cromatografia a gás;
- Comparar o desempenho dos catalisadores sintetizados, estabelecendo correlações entre os resultados obtidos e a natureza do metal suportado;
- Investigar a influência do teor metálico no desempenho dos catalisadores;
- Avaliar as contribuições do suporte para a reação catalítica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PROCESSOS QUÍMICOS ENVOLVENDO O USO DE BIOMASSA

O uso do petróleo como principal precursor de combustíveis e outros compostos orgânicos fundamentais para a indústria levanta uma série de questionamentos. A disponibilidade limitada desse recurso e o impacto ambiental decorrente de seu uso são as principais motivações na busca por novas alternativas para obtenção de químicos e diversificação da matriz energética mundial.

O consumo de energia e produtos químicos está aumentando em cerca de 7% ao ano, impulsionado principalmente pelo crescimento das economias emergentes, e espera-se que a demanda global de petróleo cresça até 2040. Dessa forma, a dependência excessiva desse recurso pode proporcionar futuramente um sério empecilho ao desenvolvimento. Além disso, a queima de combustíveis fósseis acarreta uma série de problemas ambientais, em especial a poluição atmosférica pela liberação de gás carbônico (CO_2), o principal gás responsável pelo efeito estufa (MAKHUBELA; DARKWA, 2018).

Dentre as diversas fontes energéticas alternativas, como a energia solar, a energia eólica e a energia hidrelétrica, a utilização da biomassa carrega um diferencial. Além da geração de energia, é possível obter diversos produtos químicos por meio de rotas menos prejudiciais ao ambiente, com relação às tradicionais que possuem o petróleo como precursor. Visto que atualmente cerca de 90% de todos os compostos químicos orgânicos são produzidos a partir do petróleo, a possibilidade de se utilizar a biomassa abre caminho para o desenvolvimento de novas rotas produtivas (GHATAK, 2011; MAKHUBELA; DARKWA, 2018).

Biomassa pode ser definida como qualquer fonte de carbono renovável proveniente da fotossíntese. Dentre os compostos classificados como biomassa, destacam-se a cana-de-açúcar, o milho, o trigo e a soja, utilizados em maior ou menor quantidade de acordo com sua disponibilidade local. Regiões com clima tropical e equatorial possuem maior intensidade solar e disponibilidade de água, favorecendo a obtenção de biomassa (CHOHFI; VALENÇA, 2009).

Esse é o caso do Brasil, onde se utiliza majoritariamente a cana-de-açúcar para a produção de etanol. Além disso, a biomassa é capaz de captar o CO_2 presente na atmosfera produzindo gás oxigênio (O_2), por meio do processo de fotossíntese. Dessa forma, o processo de captura de carbono pode chegar a neutralizar ou até mesmo ultrapassar as emissões decorrentes do processo de queima (GHATAK, 2011). O uso de matérias-primas renováveis de

forma sustentável, com pegada de carbono zero e baixo impacto no meio ambiente, é o ponto central do desenvolvimento de futuras tecnologias catalíticas (JIN et al., 2019).

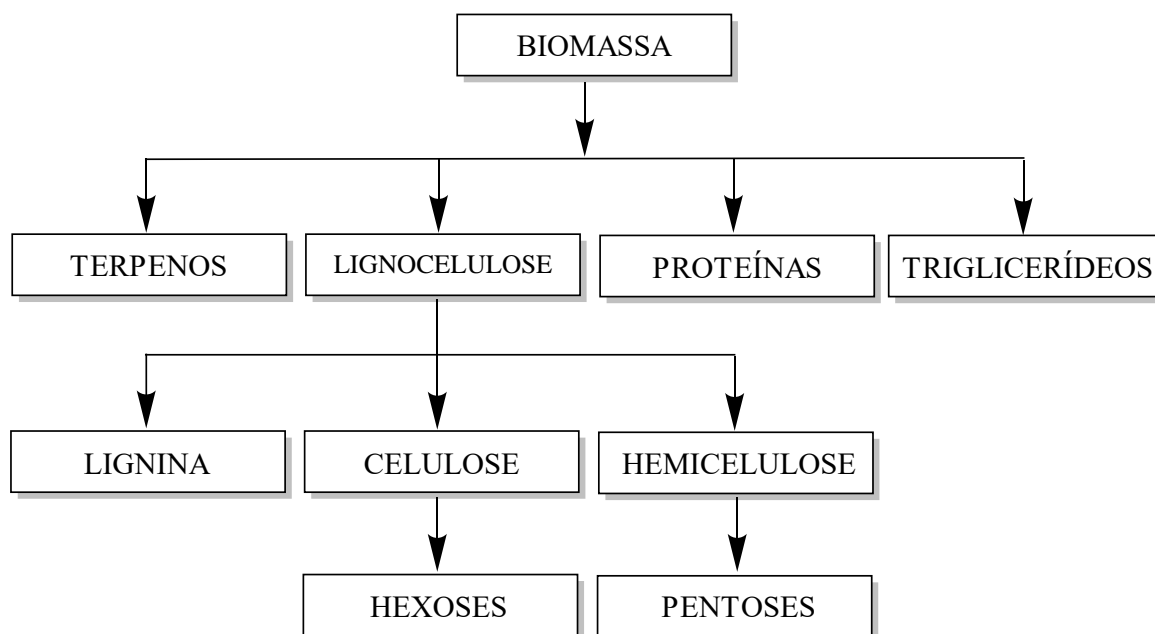
Além de apresentar grandes vantagens do ponto de vista ambiental, a integração de processos químico-biológicos envolvendo a biomassa abre caminho para um novo tipo de indústria: a biorrefinaria. De modo semelhante a uma refinaria tradicional, em uma biorrefinaria são obtidos diversos produtos a partir de uma mesma matéria-prima, nesse caso a biomassa, por meio de rotas paralelas e/ou subsequentes, incluindo a possibilidade de geração de energia com a queima de parte da biomassa. Em suma, em uma biorrefinaria busca-se a produção das denominadas “moléculas plataforma”, precursoras de diversos compostos químicos de alto valor agregado, complementando a produção de biocombustíveis e maximizando os lucros (SHELDON, 2014).

Embora promissora e vantajosa sob diversos aspectos, o uso da biomassa apresenta algumas limitações, as quais incluem condições climáticas, problemas socioeconômicos e políticas governamentais. O uso de plantações compartilhadas, cuja produção é direcionada tanto para a alimentação quanto para a atividade industrial, implica em uma série de conflitos com relação à disponibilidade de alimentos. Dessa forma, a utilização da biomassa para geração de energia e produtos químicos deve ser cuidadosamente avaliada, não somente do ponto de vista econômico, mas também do ponto de vista social (GHATAK, 2011).

Uma possível solução para esse problema reside na utilização de resíduos agrícolas em processos envolvendo biomassa, como é o caso do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. Os resíduos agrícolas possuem alta disponibilidade a baixos custos em diversos países e possuem composição química semelhante aos vegetais utilizados como biomassa (GHATAK, 2011; MAKHUBELA; DARKWA, 2018). Além disso, vale ressaltar que, embora a disponibilidade de áreas férteis deva ser considerada, a demanda de terras para produção de biocombustíveis em 2010 representou apenas 2,4% do total de terras aráveis disponíveis (SOUZA et al., 2015).

A biomassa é basicamente constituída de quatro tipos de compostos: terpenos, lignocelulose, proteínas e triglicerídeos. A lignocelulose inclui as frações celulose (30-45%), hemicelulose (25-35%) e lignina (20-45%) (JIN et al., 2019; SHELDON, 2014). Para separar essas frações, o material normalmente passa por um pré-tratamento de explosão a vapor com ácido. A celulose e a hemicelulose podem ser submetidas à hidrólise ácida ou enzimática, originando as hexoses e pentoses, açúcares de seis e cinco carbonos, respectivamente (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015). A Figura 2 traz a representação esquemática dos componentes primários da biomassa lignocelulósica.

Figura 2 - Componentes primários da biomassa lignocelulósica.



Fonte: adaptado de SHELDON (2014).

Uma vasta gama de produtos químicos pode ser produzida a partir dos derivados da biomassa, incluindo polímeros, solventes e aditivos, papel e celulose, bioprodutos, isolantes, fibras têxteis e combustíveis. (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015).

3.2. FURFURAL E SEUS DERIVADOS

O furfural é um anel furânico heteroaromático contendo um grupo aldeído (fórmula molecular $C_5H_4O_2$). É um óleo límpido e incolor, também conhecido como fural, furfuraldeído e furanaldeído. Devido ao caráter aromático de seu anel furânico, é amplamente utilizado como solvente em processos de extração seletiva de aromáticos e compostos insaturados em geral. Possui polaridade intermediária, sendo solúvel em substâncias polares e apolares. A presença do grupo aldeído ($C=O$) e de um sistema conjugado de carbonos ($C=C-C=C$) faz do furfural um importante precursor de diversas moléculas, com as mais variadas aplicações. Esses grupos podem sofrer reações de hidrogenação, oxidação, abertura do anel aromático, descarbonilação, entre outras (MARISCAL et al., 2016; RIBEIRO et al., 2012; YAN et al., 2014).

Esse composto é um dos principais constituintes do bio-óleo, comumente obtido através da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica. O uso direto de bio-óleo sem nenhum tratamento adicional não é recomendado, devido a sua alta viscosidade, instabilidade térmica e química, e tendência à polimerização durante as etapas de armazenamento e transporte. Essas

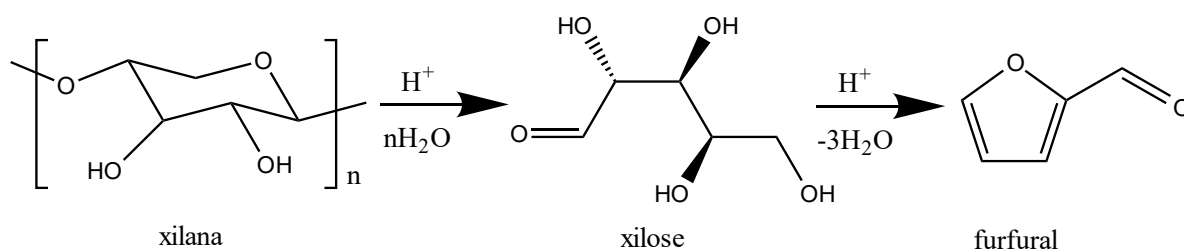
desvantagens podem ser atribuídas ao alto teor de oxigênio do bio-óleo, e uma estratégia para seu melhoramento é a hidrodesoxigenação (BANERJEE; MUSHRIF, 2018; BYKOVA et al., 2012; ROBINSON; HENSLEY; MEDLIN, 2016).

Sua produção em larga escala teve início em 1922, nos Estados Unidos, pela empresa Quaker Oats. Atualmente, sua produção é próxima de 300 kton/ano, sendo a China detentora de 70% da capacidade de produção mundial. Outros países de elevado destaque são a África do Sul e a República Dominicana. Juntos, os três países são responsáveis por 90% da capacidade de produção mundial (MARISCAL et al., 2016). O preço de mercado do furfural foi avaliado em \$1500/t (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2016).

O furfural tem sido considerado como um dos compostos de maior valor agregado dentre os derivados da biomassa e é uma das moléculas-chave em biorrefinarias. É produzido a partir de fontes agrícolas renováveis, pois as rotas químicas a partir de combustíveis fósseis não são economicamente competitivas (MARISCAL et al., 2016). Inicialmente, as xilanas, açúcares de cinco carbonos presentes na hemicelulose, sofrem hidrólise catalisada por ácidos formando a xilose, que em seguida sofre desidratação formando o furfural. Bagaço de cana-de-açúcar e sabugo de milho são resíduos que detêm uma alta porcentagem de xilanas em sua composição (25-35%) e são preferencialmente utilizados na produção industrial de furfural (CAI et al., 2014).

O processo de produção de furfural possui rendimento relativamente baixo (em torno de 50%), resultado da presença de reações paralelas, e várias técnicas têm sido estudadas para reverter esse resultado, incluindo o melhoramento das condições de reação e o desenvolvimento de catalisadores que possam favorecer a seletividade a furfural (CAI et al., 2014). A Figura 3 ilustra as reações químicas para obtenção do furfural a partir da biomassa.

Figura 3 - Reações químicas para obtenção de furfural a partir da biomassa.

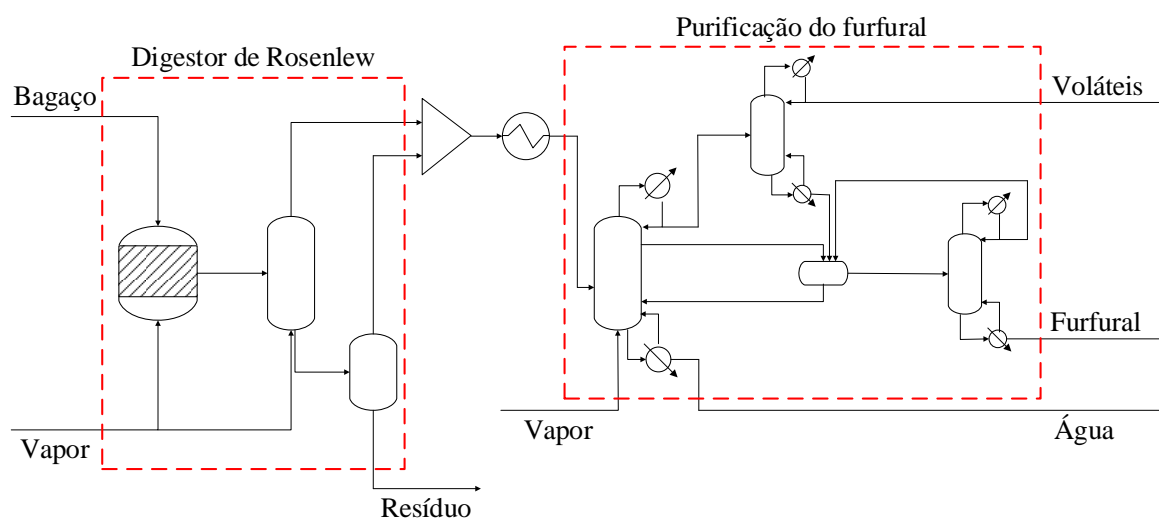


Fonte: adaptado de MARISCAL et al. (2016).

Um dos processos mais tradicionais e consagrados para a produção de furfural é o Processo Rosenlew, apresentado na Figura 4. Esse processo é empregado na segunda maior

planta produtora de furfural do mundo, localizada na África do Sul, e utiliza o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. O Brasil possui alta disponibilidade de bagaço de cana-de-açúcar e uma proposta interessante seria a incorporação do processo Rosenlew em uma biorrefinaria de produção de etanol de primeira geração.

Figura 4 - Esquema representativo do Processo Rosenlew.



Fonte: adaptado de SILVA et al. (2017).

Inicialmente ocorre a digestão química do bagaço no reator de Rosenlew, que opera a 180°C e 1 MPa. Vapor superaquecido (265°C e 1 MPa) é inserido no fundo do reator promovendo o arraste do furfural hidrolisado. O resíduo passa por uma separação flash, na qual parte do furfural é recuperado e o restante segue para a queima, devido ao alto poder calorífico da biomassa remanescente. A corrente de vapor passa pelo processo de purificação em três colunas de destilação subsequentes. A primeira coluna remove a água presente no vapor, gerando uma corrente lateral rica em furfural. A segunda coluna retira os demais produtos voláteis, como etanol, metanol e diacetil, direcionando-os para a queima. O produto de fundo da segunda coluna junta-se com uma corrente lateral da primeira coluna, resultando em uma mistura azeotrópica de furfural e água. A mistura é resfriada e decantada, obtendo-se uma fase aquosa que retorna à primeira coluna e uma fase orgânica rica em furfural. A fase orgânica é submetida a uma última destilação, obtendo-se furfural com 98,5% de pureza, e o resíduo aquoso retorna ao decantador (SILVA et al., 2017).

A integração desse processo em uma biorrefinaria consiste no direcionamento do bagaço remanescente à planta de furfural, enquanto o caldo da cana segue para a produção de etanol no processo tradicional de primeira geração. É comum a presença de uma unidade de

cogeração em biorrefinarias, responsável pela queima do bagaço e geração de energia elétrica e vapor. A unidade supre a demanda energética da planta e comercializa o excedente de energia, complementando os lucros da biorrefinaria. Com o direcionamento do bagaço à produção de furfural, é possível utilizar os resíduos da digestão junto à palha presente no campo para queima na unidade de cogeração, garantindo o suprimento energético necessário (SILVA et al., 2017).

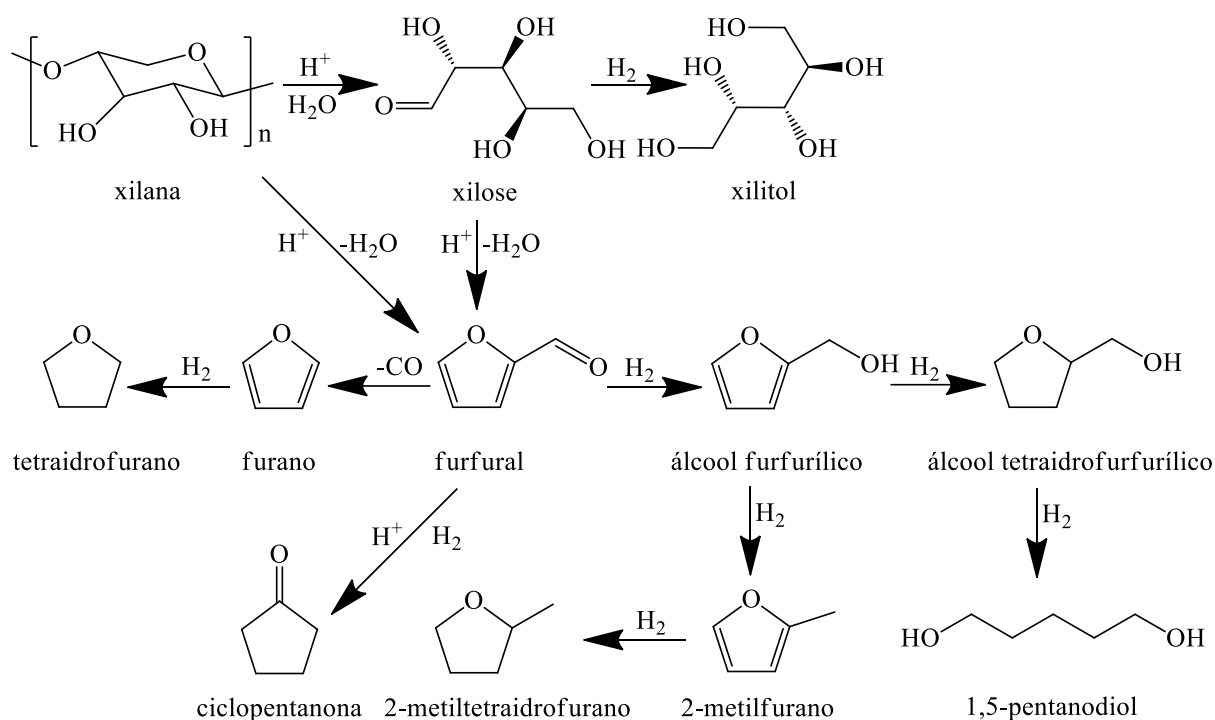
A análise técnico-econômica efetuada por SILVA et al. (2017) demonstrou que a integração do processo Rosenlew em uma planta de etanol de primeira geração apresenta-se como uma alternativa com bom potencial de retorno econômico. Foram efetuadas comparações entre diferentes cenários, tomando como referência uma destilaria autônoma de etanol. Os lucros advindos da comercialização do furfural aumentaram a taxa interna de retorno para 22%, em comparação aos 13,5% do cenário base.

Outros autores avaliaram processos integrados de produção de furfural em plantas de etanol de segunda geração (celulósico). HOSSAIN, THEODOROPOULOS e YOUSUF (2019) compararam as rotas bioquímica (hidrólise + fermentação) e termoquímica (gaseificação + pirólise) para a produção integrada de etanol celulósico e furfural. A matéria-prima utilizada foi a palha de milho. Além disso, avaliaram o impacto da integração energética na eficiência e no retorno econômico do processo. Os resultados obtidos demonstraram que a rota bioquímica com integração energética foi a mais promissora, sendo possível comercializar o etanol a US\$ 2/galão (aproximadamente US\$ 0,53/L) com um lucro anual de US\$ 49,95 milhões. O pior cenário foi a rota termoquímica sem integração energética, na qual o etanol seria vendido a US\$ 3,51/galão (aproximadamente US\$ 0,93/L), com um lucro anual de US\$ 1,1 milhões.

RANGANATHAN (2020) também analisou uma planta de etanol celulósico, com capacidade de produção de 1000 quilolitros/dia, utilizando-se palha de arroz como matéria-prima. Foram investigados 5 cenários, nos quais as etapas de hidrólise, fermentação (C5 e C6), produção de furfural (via C5) e liquefação hidrotérmica da lignina para produção de derivados foram combinadas entre si. O menor valor para o preço mínimo de venda de etanol (US\$ 0,25/L) foi obtido no cenário 5, no qual foram incorporadas a produção de furfural e a transformação da lignina. Assim, conclui-se que o furfural pode ser incluído no portfólio de biorrefinarias, possibilitando um maior retorno econômico.

Os derivados do furfural incluem álcool furfurílico, álcool tetraidrofurfurílico, furano, tetraidrofurano, 2-metilfurano, ciclopentanona, entre outros (YAN et al., 2014). Eles são formados principalmente a partir de reações de hidrogenação ou hidrólise, com possível rompimento do anel aromático para formação de cadeias carbônicas abertas. A Figura 5 contém exemplos de compostos derivados da xilose e do furfural.

Figura 5 - Exemplos de compostos químicos derivados da xilose e do furfural.



Fonte: adaptado de BESSON, GALLEZOT e PINEL (2014).

O álcool furfurílico (2-furilmetanol) é o derivado do furfural de maior importância na indústria química. Cerca de 65% do furfural produzido no mundo é direcionado à obtenção de álcool furfurílico. Sua principal aplicação é na produção de resinas de fundição, promovendo excelentes propriedades químicas, térmicas e mecânicas, além de resistência à corrosão e à ação de solventes (MARISCAL et al., 2016; WANG et al., 2019; YAN et al., 2014).

Outras aplicações incluem o uso como solvente de resinas fenólicas na indústria refratária, aplicação em resinas epóxi para redução da viscosidade, produção de espumas de poliuretano e poliésteres, além da síntese de produtos farmacêuticos e de fragrâncias. Devido às propriedades anticorrosivas, recomenda-se sua aplicação em processos de produção de plásticos reforçados com fibras de furano para encanamentos, bem como em processos envolvendo aromáticos clorados e solventes orgânicos oxigenados. Outros produtos químicos derivados do álcool furfurílico incluem o álcool tetraidrofurfurílico, o éter furfurílico, o ácido levulínico e a γ -valerolactona (MARISCAL et al., 2016; WANG et al., 2019; YAN et al., 2014). O preço de mercado do álcool furfurílico foi avaliado em \$1377/t (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2016).

O álcool furfurílico é obtido a partir da reação de hidrogenação do furfural. Esse processo pode ser realizado em fase líquida ou em fase gasosa. A rota mais utilizada industrialmente é a síntese em fase gasosa catalisada por cromito de cobre ($Cu_2Cr_2O_5$). O uso

desse catalisador promove rendimentos superiores a 90%, sendo possível obter uma seletividade a álcool furfurílico da ordem de 98% quando combinado a óxidos alcalino-terrosos (CaO e BaO). Em contrapartida, sua principal desvantagem é a alta toxicidade de compostos de Cr, prejudicando o processo em termos ambientais. Atualmente, têm sido verificados grandes esforços para o desenvolvimento de novos catalisadores para a reação, menos prejudiciais ao ambiente, com destaque aos catalisadores metálicos suportados (MARISCAL et al., 2016).

Outro composto de grande relevância é o álcool tetraidrofurfurílico, obtido a partir da hidrogenação da cadeia cíclica presente na molécula de álcool furfurílico. Em reações de hidrogenação de furfural, sua presença é recorrente. O álcool tetraidrofurfurílico é um composto miscível em água, com alto ponto de ebulição, transparente e biodegradável. Suas aplicações compreendem a produção de solventes para uso em tintas e produtos de limpeza. É um importante precursor de diidropirano, utilizado para a fabricação de agroquímicos e fármacos por sua extensa capacidade de interação com diversos grupos, devido à presença de uma dupla ligação em sua cadeia cíclica. Por possuir propriedades similares ao querosene, o álcool tetraidrofurfurílico também pode ser usado como combustível ou aditivo em combustíveis (MARISCAL et al., 2016; WANG et al., 2019; YAN et al., 2014).

Na presença de sítios ácidos, o álcool furfurílico pode sofrer hidredesoxigenação, produzindo 2-metilfurano, composto líquido à temperatura ambiente, inflamável e insolúvel em água, com alto poder de solvatação e grande potencial combustível. É um importante precursor da cloroquina, medicamento utilizado no tratamento de malária, e também é aplicado na fabricação de pesticidas e de intermediários para a produção de perfumes. Pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de químicos como 2-metiltetraidrofurano (MTHF), produtos heterocíclicos contendo enxofre, gás nitrogênio e compostos alifáticos com grupos funcionais substituídos. Além disso, configura-se como um importante precursor de combustíveis líquidos, que contêm alcanos de longa cadeia carbônica e apresentam baixo teor de oxigênio. Propõe-se também a utilização direta do 2-metilfurano como combustível devido a sua alta octanagem (MARISCAL et al., 2016; WANG et al., 2019; YAN et al., 2014).

Em altas temperaturas, é comum observar a ocorrência de descarbonilação do furfural, produzindo furano e monóxido de carbono (CO). De modo semelhante ao álcool tetraidrofurfurílico, as aplicações de furano incluem seu uso como solvente e na síntese de fármacos e agroquímicos. Dentre seus derivados, destaca-se o tetraidrofurano (THF), utilizado na indústria petroquímica e precursor de poliuretanos e poliésteres, presentes em materiais de revestimento, adesivos, artigos têxteis e automotivos (MARISCAL et al., 2016).

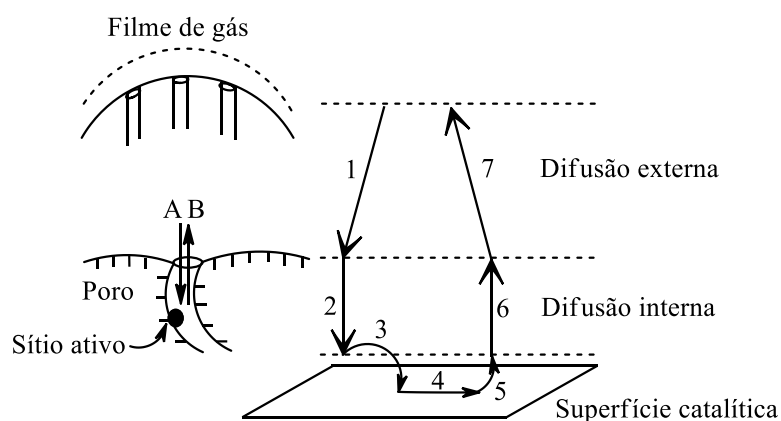
3.3. CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Catalisador é um composto químico que converte reagentes em produtos através de ciclos catalíticos, dos quais ele participa ao passo que é regenerado a sua forma original ao final de cada ciclo, durante sua vida útil. Um catalisador atua na cinética da reação, diminuindo a energia de ativação e promovendo um aumento na taxa de reação verificada, mas não modifica o equilíbrio químico. Catalisadores heterogêneos são aqueles que se encontram em fases distintas com relação aos reagentes e produtos. Geralmente encontram-se na fase sólida, enquanto os reagentes e produtos encontram-se em fase líquida ou gasosa. Por essa razão, são facilmente separados do meio reacional ao final do processo (por filtração, por exemplo), eliminando a necessidade de dispendiosas etapas de purificação, o que configura uma grande vantagem operacional (ADU-MENSAH et al., 2019; ERTL et al., 2008; FOGLER, 2009).

O fenômeno da catálise ocorre nos sítios ativos localizados na superfície e nos poros do catalisador. Tipicamente, deseja-se sintetizar um catalisador de alta área superficial específica, com o objetivo de maximizar o número de sítios ativos. Podem ser encontrados valores de área superficial específica entre 10 e 1000 m²/g. Um importante parâmetro para medir a atividade de um catalisador é frequência de *turnover* (TOF), que diz respeito ao número de ciclos catalíticos por unidade de tempo. Quanto maior a frequência de *turnover*, maior sua atividade catalítica. Para analisar a vida útil de um catalisador, pode-se tomar como base o número de ciclos catalíticos observados antes de se verificar uma diminuição na performance (ERTL et al., 2008).

FOGLER (2009) listou as principais etapas de uma reação catalítica heterogênea, esquematizadas na Figura 6.

Figura 6 - Etapas da reação catalítica heterogênea.



Fonte: adaptado de FOGLER (2009).

São elas:

1. Difusão dos reagentes do seio do fluido à superfície do catalisador;
2. Difusão dos reagentes nos poros internos do catalisador, até o sítio ativo;
3. Adsorção dos reagentes nos sítios ativos do catalisador;
4. Reação química, transformando os reagentes em produtos;
5. Dessorção dos produtos dos sítios ativos do catalisador;
6. Difusão dos produtos dos sítios ativos até a superfície do catalisador;
7. Difusão dos produtos da superfície do catalisador ao seio do fluido.

As etapas 1, 2, 6 e 7 envolvem transferência de massa externa e interna. É possível estabelecer dois regimes principais de operação: o regime cinético, no qual as limitações de transferência de massa são desprezíveis, e o regime controlado pela transferência de massa interna ou externa. Em trabalhos de catálise, busca-se sempre trabalhar no regime cinético, e para isso algumas estratégias são adotadas (ERTL et al., 2008; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; SINGH; VANNICE, 2001).

Para reações em meio líquido, com a presença de catalisadores sólidos, é possível eliminar limitações de transferência de massa externa aplicando-se agitação suficiente para homogeneizar o sistema ou então reduzindo o tamanho da partícula. Em relação à difusão nos poros, é possível reduzir ou eliminar limitações de transferência de massa interna modificando o tamanho da partícula do catalisador, sua morfologia (ajustando sua porosidade e tortuosidade) e a temperatura em que é conduzida a reação. Tais modificações devem ser cuidadosamente analisadas em termos práticos e econômicos e não devem prejudicar a cinética da reação. Nos casos em que a reação é altamente exotérmica, limitações de transferência de calor também devem ser avaliadas (ERTL et al., 2008; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

ROJAS et al. (2008) realizaram testes com o catalisador Ir/Nb₂O₅ em reator batelada agitado a 1000 rpm e não identificaram limitações relacionadas à transferência de massa. Já VAIDYA e MAHAJANI (2003) realizaram um estudo cinético com o catalisador de Pt/C e verificaram que, nas faixas de temperatura (130-175°C) e pressão de H₂ (1,03-2,06 MPa) avaliadas, não houve limitação de transferência de massa com agitações acima de 900 rpm. Além disso, os autores avaliaram partículas em duas faixas de tamanhos (25-60 µm e 120-180 µm) e essa característica não influenciou na taxa de reação.

Vale ressaltar que os gradientes de temperatura decorrentes das limitações da transferência de calor não são tão prevaletentes em fase líquida em comparação com a fase

gasosa, pois as capacidades caloríficas e as condutividades térmicas da fase líquida são cerca de uma ordem de magnitude maiores em comparação à fase gasosa (SINGH; VANNICE, 2001).

O catalisador heterogêneo deve preferencialmente apresentar características que permitam a maximização da taxa de reação e a formação do produto de interesse, dentre as quais pode-se destacar:

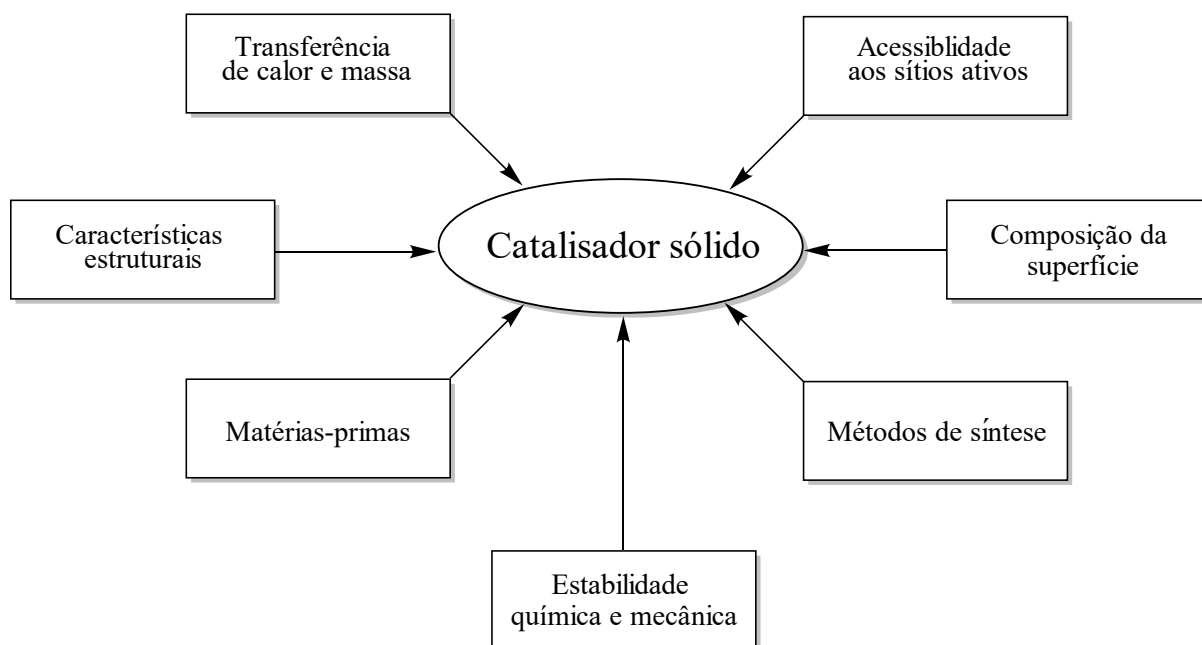
1. Seletividade: o catalisador deve favorecer a produção do produto de interesse e inibir a produção de produtos indesejados.
2. Atividade: o catalisador deve promover taxas de reação adequadas nas condições reacionais estabelecidas.
3. Estabilidade: o catalisador deve se apresentar estável quimicamente no meio reacional por longos períodos de tempo, ou deve ser passível de regeneração, recuperando facilmente sua atividade catalítica após os tratamentos apropriados.
4. Acessibilidade aos sítios ativos: o catalisador deve permitir boa acessibilidade de reagentes e produtos aos sítios ativos, bem distribuídos ao longo da superfície.

Essas características estão intimamente relacionadas à estrutura e morfologia do catalisador e são consequência de sua interação com os reagentes, intermediários e produtos. O Princípio de Sabatier diz que o catalisador deve apresentar uma interação de energia moderada com as demais espécies reacionais. Interações fracas com os reagentes podem ocasionar altas energias de ativação na superfície e baixa atividade catalítica, enquanto interações fortes com os produtos podem dificultar sua dessorção, prejudicando a atividade catalítica por bloquear o acesso aos sítios ativos (ERTL et al., 2008).

A Figura 7 contém um esquema representativo das principais características que influenciam a performance de um catalisador sólido. Muitas vezes não é possível atingir todas as características desejadas para um mesmo catalisador, sendo necessário privilegiar alguns aspectos em detrimento de outros. Em reações de hidrogenação, que possibilitam a formação de diversos produtos, é preferível favorecer a seletividade em detrimento da atividade catalítica.

Catalisadores heterogêneos podem ser catalisadores mássicos ou suportados. Os catalisadores mássicos são constituídos inteiramente de material catalítico. Vários desses compostos possuem sítios ácidos em sua superfície, os quais podem apresentar atividade catalítica em várias reações orgânicas. Sítios ácidos de Brønsted são capazes compartilhar prótons, como H^+ , enquanto sítios ácidos de Lewis são capazes de receber elétrons (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015; HOUSECROFT; SHARPE, 2005).

Figura 7 - Principais características que influenciam a performance de um catalisador sólido.



Fonte: adaptado de ERTL et al. (2008).

Já os catalisadores suportados são constituídos de um material cataliticamente ativo disperso em um suporte, provedor de área superficial. Normalmente a fase ativa é constituída de um metal ativo, disperso sobre um óxido metálico. Quando o componente constituinte da fase ativa é caro, como é o caso de metais nobres, busca-se maximizar a área de superfície ativa por unidade de massa de componente ativo. No caso de materiais mais baratos constituírem a fase ativa, como metais básicos por exemplo, busca-se maximizar a área superficial ativa por volume de catalisador, fazendo com que reatores catalíticos de menor volume sejam suficientes para atingir a conversão desejada (ERTL et al., 2008; HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015).

Catalisadores suportados estão presentes em diversos processos industriais, incluindo refino de petróleo, limpeza de gases de escape de veículos e sínteses químicas como hidrogenação e oxidação. Controle do tamanho da nanopartícula e dispersão da fase ativa no suporte são aspectos determinantes da seletividade desses catalisadores. A interação entre o metal e o suporte é importante, pois influencia a distribuição eletrônica do metal, favorecendo a atividade catalítica. Catalisadores bimetálicos e multimetálicos também se apresentam como alternativas viáveis em diversos processos, e suas características são distintas com relação a seus correspondentes monometálicos devido à efeitos de sinergia eletrônica e/ou geométrica (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015; SINGH; VANNICE, 2001; WANG et al., 2019).

Tão importante quanto a escolha do material que constituirá a fase ativa do catalisador é a escolha do suporte catalítico. O suporte utilizado deve se apresentar estável no

meio reacional e possuir boas propriedades mecânicas. Além disso, fatores como área superficial, porosidade e distribuição de poros devem ser analisados cuidadosamente, de acordo com a aplicação desejada. Materiais de baixo custo são preferíveis (PEREGO; VILLA, 1997). Zeólitas, carvão ativado, resinas sulfonadas e óxidos metálicos como alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), zircônia (ZrO_2) e titânia (TiO_2) são comumente empregados como suportes catalíticos (WANG; XIAO, 2015).

A área superficial máxima que pode ser alcançada em catalisadores suportados é da mesma ordem de grandeza que a área superficial do suporte. Assim, um catalisador com boa dispersão metálica, no qual não se verifica um bloqueio acentuado de poros, provavelmente apresentará uma área superficial próxima a do suporte (ERTL et al., 2008).

Um dos métodos de síntese de catalisadores suportados mais recorrentes é a impregnação. Trata-se de um procedimento no qual uma solução contendo o precursor da fase ativa é adicionado ao suporte catalítico. No caso em que o volume da solução é exatamente igual ou menor que o volume dos poros do suporte, a impregnação é considerada incipiente. Quando um excesso de solução é utilizado e o suporte é mantido em suspensão, tem-se uma impregnação úmida. A quantidade de precursor ligada ao suporte, sua dispersão na superfície e suas características químicas resultantes dependem do procedimento experimental realizado. Condições como a temperatura e o pH influenciam fortemente no resultado alcançado (PEREGO; VILLA, 1997; SCHWARZ; CONTESCU, C; CONTESCU, A, 1995).

A impregnação envolve três passos: o contato entre a solução de precursor e o suporte, a secagem para remoção do excesso de líquido remanescente e a ativação do catalisador por meio de redução ou calcinação (PEREGO; VILLA, 1997).

3.4. REAÇÕES DE CONVERSÃO DE FURFURAL NA PRESENÇA DE H_2

Reações de hidrogenação com catalisadores heterogêneos representam de 10 a 20% das reações de produção de químicos na indústria (NEROZZI, 2012). A hidrogenação das ligações duplas e triplas entre carbonos, das nitrilas e dos grupos carbonila originando álcoois, bem como a alquilação redutiva e a redução dos grupos nitro para formação de aminas são fundamentais para a obtenção de químicos finos, agroquímicos e farmacêuticos (ERTL et al., 2008; SINGH; VANNICE, 2001). São reações altamente exotérmicas, com entalpias de 100 a 500 kJ/mol e são na maioria dos casos reversíveis, podendo se tornar irreversíveis com a aplicação de altas pressões de hidrogênio (NEROZZI, 2012).

Os catalisadores empregados em reações de hidrogenação devem preferencialmente possuir características que possibilitem otimizar a obtenção do produto de interesse, tais como alta atividade catalítica, alta seletividade, rápida taxa de filtração e capacidade de regeneração. A escolha do metal suportado é de suma importância para a atividade catalítica e seletividade ao produto desejado, pois influencia diretamente nas taxas de adsorção, reação e dessorção nos sítios ativos. Os metais mais usados em reações de hidrogenação são paládio (Pd), platina (Pt), ródio (Rh), níquel (Ni), cobalto (Co), rutênio (Ru), irídio (Ir), cobre (Cu) e rênio (Re) (AHMED; HAMEED, 2019; NAKAGAWA; TAMURA; TOMISHIGE, 2017; NEROZZI, 2012).

As condições reacionais devem ser ajustadas de maneira específica para cada reação de hidrogenação. Isso inclui parâmetros como temperatura, pressão, concentração de reagentes, tempo de reação e quantidade de catalisador utilizada. Condições brandas (temperatura e pressão moderadas) implicam em um menor uso de recursos energéticos e em menores custos de produção, por isso são consideradas ideais em um processo catalítico. O solvente utilizado também pode influenciar na taxa de reação e seletividade, e reações de hidrogenação podem ser conduzidas em diversos solventes, desde água até compostos orgânicos apolares, que dissolvem o hidrogênio de maneira mais eficiente. Além disso, frequentemente são utilizados aditivos no meio reacional, como ácidos e bases, para prevenir inibidores ou acelerar a formação das ligações químicas (AHMED; HAMEED, 2019; NEROZZI, 2012; WANG et al., 2019).

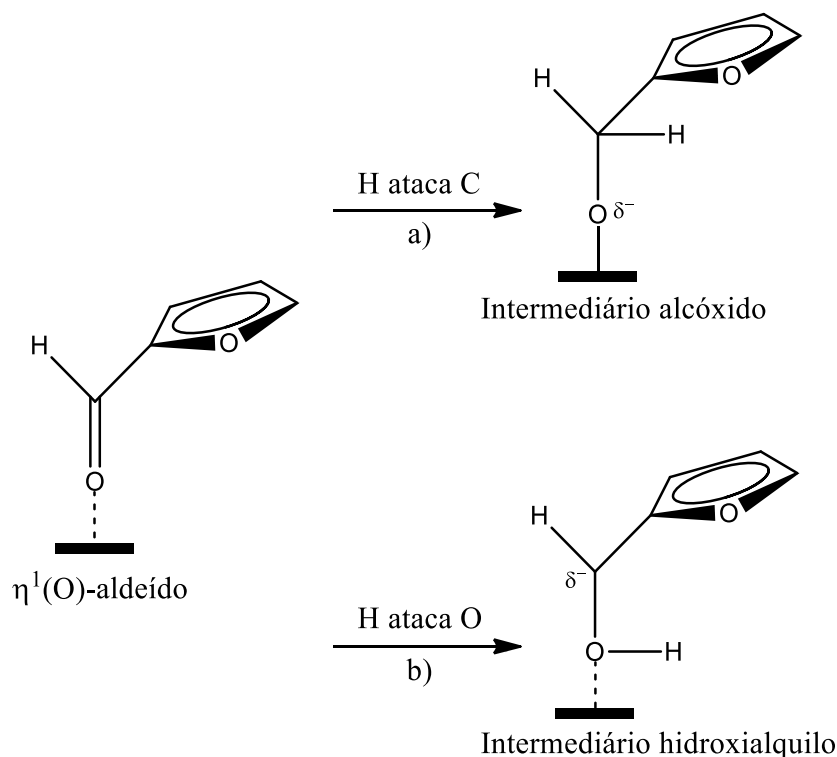
Importantes produtos químicos podem ser obtidos através da hidrogenação de compostos provenientes da biomassa. Dentre os derivados da biomassa que podem ser hidrogenados, encontram-se monossacarídeos como glicose e frutose, compostos furânicos como furfural e 5-hidroximetilfurfural, ácidos carboxílicos como ácido láctico e ácido succínico, óleos e gorduras, e derivados da madeira como terpenos (BESSON; GALLEZOT; PINEL, 2014).

As temperaturas utilizadas na hidrogenação de furfural a álcool furfurílico normalmente variam entre 30°C e 200°C, em função da natureza do catalisador e da pressão de H₂ (BESSON; GALLEZOT; PINEL, 2014). Deve-se atentar ao fato de que altas temperaturas podem levar à desativação térmica do catalisador, principalmente pela ocorrência do fenômeno de sinterização, que diz respeito à coalescência dos grãos metálicos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Além disso, segundo JAVAID e BILDEA (2014), a reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico é muito exotérmica, e de acordo com testes conduzidos em reator de leito fixo multitubular, pode ser efetuada de maneira segura até 290°C, temperatura a partir da qual há risco de se perder o controle (reações “runaway”).

A pressão de hidrogênio normalmente empregada varia na faixa entre 0,6 e 10 MPa, e uma maior seletividade a álcool furfurílico pode ser obtida na ausência de água, que quando utilizada como solvente facilita a abertura do anel aromático e a formação de ciclopentanona. Dessa forma, é preferível o uso de solventes orgânicos (BESSON; GALLEZOT; PINEL, 2014).

SITTHISA et al. (2011) avaliaram dois mecanismos de reação para a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase gasosa, utilizando o catalisador Cu/SiO₂. Através da teoria do funcional de densidade (DFT) e reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), foi constatado que em fase gasosa o hidrogênio é adsorvido de modo dissociativo, e preferencialmente ataca o oxigênio do furfural adsorvido à superfície catalítica, formando um intermediário hidroxialquilo. Outra possível rota é o ataque do hidrogênio ao carbono que constitui o grupo carbonila do furfural, formando um intermediário alcóxido. Os dois intermediários estão representados na Figura 8.

Figura 8 - Formação de intermediários na hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase gasosa.

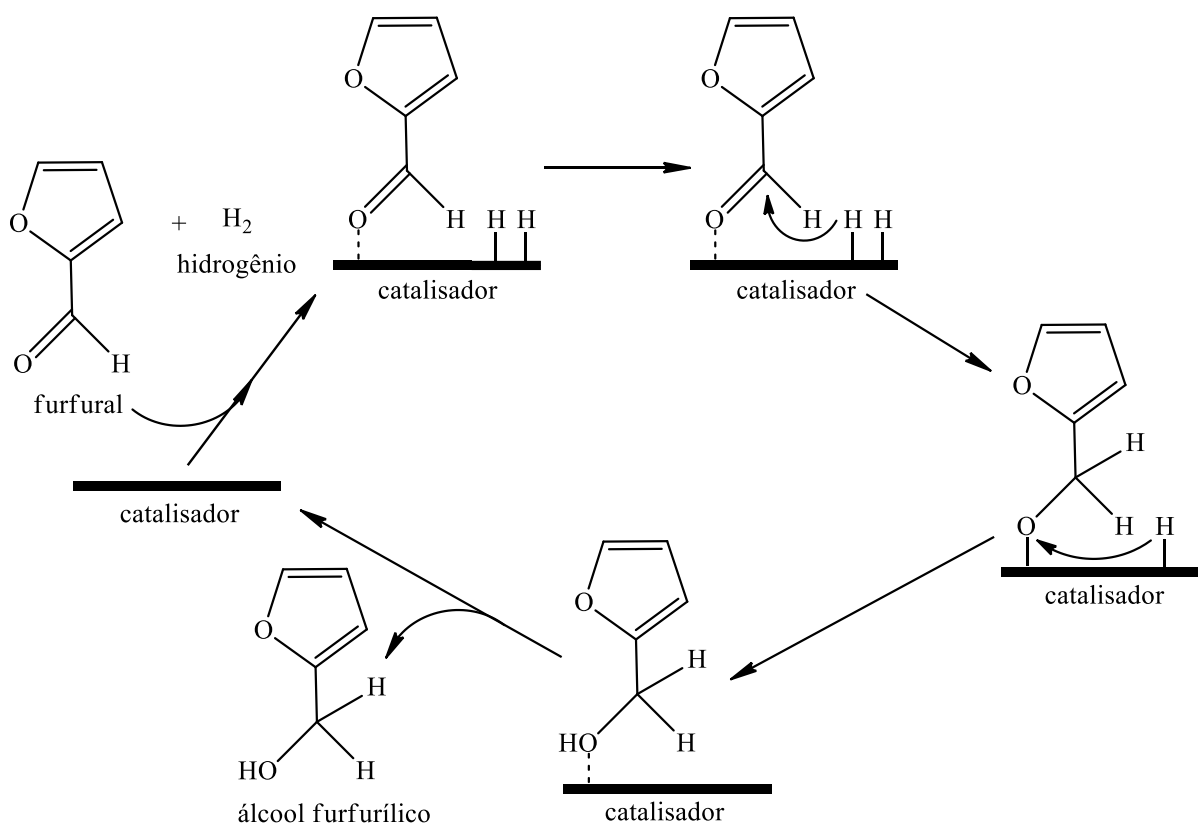


Fonte: adaptado de SITTHISA et al. (2011).

O mecanismo sugerido por SHARMA et al. (2013) para a reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase líquida baseia-se no mecanismo de Langmuir Hinshelwood Hougen Watson e contempla a formação do intermediário alcóxido. Propõe-se a

adsorção dissociativa da molécula de hidrogênio na superfície do catalisador, favorecida pela acidez da superfície catalítica. Em seguida, ocorre a adição do átomo de hidrogênio ao átomo de carbono, formando o intermediário, que ao sofrer uma segunda adição de H^+ produz álcool furfurílico. A Figura 9 ilustra esse mecanismo.

Figura 9 - Mecanismo da hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase líquida.

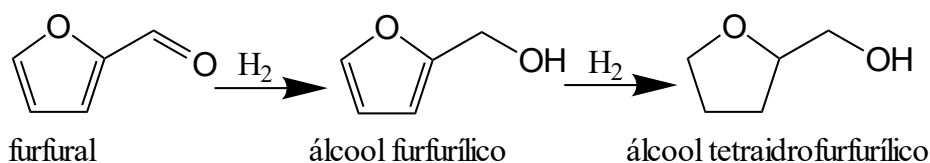


Fonte: adaptado de SHARMA et al. (2013).

Atualmente considera-se que a reação em fase líquida garante resultados mais promissores em comparação à fase gasosa, pois uma vasta quantidade de catalisadores pode levar a rendimentos próximos a 100%, ainda que seja necessária a utilização de altas pressões de H_2 (MARISCAL et al., 2016).

É possível que a reação de hidrogenação da molécula de furfural não se restrinja apenas ao grupo aldeído, mas atinja também seu anel cíclico. Nesse caso, o produto obtido passa a ser o álcool tetraidrofurfurílico. A representação esquemática da reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico, e posteriormente a álcool tetraidrofurfurílico, está presente na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática da hidrogenação de furfural a álcool tetraidrofurfurílico.



Fonte: adaptado de YAN et al. (2014).

Industrialmente, a produção de álcool tetraidrofurfurílico é realizada partindo-se do álcool furfurílico, em reações conduzidas em fase líquida ou gasosa, e geralmente envolve o uso de catalisadores de Ni em temperaturas moderadas (até 100°C) (MARISCAL et al., 2016). Entretanto, estudos prévios demonstram o potencial de obtenção de álcool tetraidrofurfurílico diretamente a partir do furfural, utilizando catalisadores de Ni, Co, Cu, Pd, Ru e Pt, e explorando combinações bimetálicas (BIRADAR et al., 2014; MERAT; GODAWA; GASET, 1990; PARIKH; SRIVASTAVA; JADEJA, 2019).

Os melhores resultados foram obtidos na presença de álcoois como solvente (metanol e 2-propanol), ou em reações conduzidas sem solvente. As temperaturas empregadas nesses estudos encontram-se entre 100°C e 220°C, e as pressões de H₂ entre 2 MPa e 7 MPa. Segundo MERAT, GODAWA e GASET (1990), temperaturas abaixo de 90°C restringem a reação, enquanto temperaturas acima de 130°C favorecem também a ocorrência de hidrogenólise, originando outros subprodutos. A partir de seus resultados, os autores também constataram que o aumento da pressão de H₂ favorece a formação de álcool tetraidrofurfurílico.

É importante ressaltar que a hidrogenação do furfural não é a única reação verificada quando esse composto se encontra na presença de H₂. A quebra da ligação do grupo carbonila (C=O) gera furano, produto frequentemente identificado em meio reacional. Na indústria, sua rota de produção consiste em aquecer o furfural a 158°C na presença de um catalisador de Pd suportado em carbono microporoso, utilizando-se carbonato de potássio como promotor da reação. Nesse processo, é possível atingir 98% de rendimento de furano (YAN et al., 2014).

De forma geral, o aumento da temperatura de reação favorece o desprendimento da carbonila da molécula de furfural. CAI et al. (2015) avaliaram os efeitos estruturais da superfície na conversão de furfural em catalisadores de Pt na presença de H₂, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). Segundo seus cálculos, a energia de ativação requerida para a formação de álcool furfurílico nos sítios da Pt é de 33 kJ/mol, enquanto a energia de ativação

para a formação de furano nesses mesmos sítios é de 114 kJ/mol, consideravelmente maior, um indicativo de que, em baixas temperaturas, a hidrogenação é favorecida.

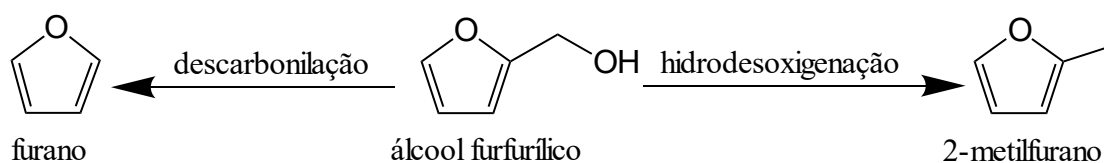
A pressão de H_2 também possui efeito na rota reacional verificada. WANG, VOROTNIKOV e VLACHOS (2015) estudaram as reações de hidrogenação e descarbonilação de furfural em catalisadores de Pd, via DFT. Verificou-se uma mudança na configuração de adsorção de furfural, de uma orientação plana em superfícies catalíticas com baixa cobertura de H, para uma configuração inclinada em superfícies catalíticas com maior cobertura de H. A configuração inclinada permite que o anel aromático permaneça longe da superfície metálica, favorecendo a reação de hidrogenação a altas pressões de H_2 .

Reações de hidredesoxigenação de furfural também podem ser verificadas em sistemas reacionais que contam com catalisadores bifuncionais. O conceito de catálise heterogênea bifuncional é baseado na existência de dois tipos distintos de sítios ativos que funcionam em conjunto para realizar uma reação catalisada pela superfície. Muitas vezes, esses dois sítios catalisam diferentes etapas elementares dentro de uma reação geral (ROBINSON; HENSLEY; MEDLIN, 2016). No caso de catalisadores metálicos suportados em nióbia, um suporte ácido, a presença de sítios metálicos e ácidos pode provocar a ocorrência de outras reações, como a hidredesoxigenação (WANG et al., 2019). Essa reação envolve a adição de H_2 e a quebra da ligação C–OH, removendo água e originando 2-metilfurano.

A formação de 2-metilfurano é geralmente favorecida em fase gasosa e alta temperatura, condições que privilegiam a continuidade da reação química quando há disponibilidade de hidrogênio em meio reacional (YAN et al., 2014). A pressão de H_2 também exerce influência na reação, segundo SHI et al. (2015), que avaliaram a conversão catalítica de furfural em catalisadores de Cu, via DFT. Os autores verificaram que as rotas de formação de álcool furfurílico e de 2-metilfurano são competitivas nos catalisadores de Cu, porém o aumento da pressão de H_2 favorece a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.

A representação esquemática das reações de descarbonilação e hidredesoxigenação de furfural, as quais permitem a obtenção de furano e 2-metilfurano, encontra-se na Figura 11.

Figura 11 - Representação esquemática da descarbonilação e hidredesoxigenação do furfural.



Fonte: adaptado de SITTHISA et al. (2011) e YAN et al. (2014).

Outras rotas reacionais também podem ser verificadas, originando produtos de cadeia aberta, especialmente em alta temperatura. BANERJEE e MUSHRIF (2018) utilizaram a teoria do funcional da densidade (DFT) para estudar a conversão de furfural em fase gasosa com catalisadores de Ni. Observou-se que a molécula de hidrogênio adsorve fortemente na superfície do Ni e que a baixas temperaturas esse processo é termodinamicamente espontâneo, favorecendo a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico. Já a altas temperaturas, essa adsorção não é termodinamicamente favorável, deixando a superfície metálica mais limpa em relação ao caso anterior, favorecendo a abertura do anel aromático.

Finalmente, vale ressaltar que reações que envolvem o uso de hidrogênio são processos químicos perigosos, pois o hidrogênio em contato com o ar é altamente explosivo e os catalisadores podem se tornar fontes de ignição principalmente quando gastos. Dessa forma, certas medidas de segurança devem ser tomadas, incluindo a realização de estudos cinéticos e termodinâmicos prévios, criação de vácuo no reator antes da inserção de hidrogênio, aplicação de pressões superiores à atmosférica e controle eficiente de temperatura (NEROZZI, 2012).

3.5. Nb₂O₅ COMO SUPORTE CATALÍTICO

O nióbio é um metal prateado brilhante, com estrutura cúbica de corpo centrado. É macio, dúctil e apresenta propriedades anticorrosivas e semicondutoras. É o elemento menos eletropositivo da família 5A da tabela periódica, e seu elétron extra na camada d fortalece a ligação metal-metal, conferindo ao material características como alto ponto de fusão e ebulição, bem como uma entalpia de atomização superior à dos elementos da família 4A. Por conta dessas propriedades, ao se utilizar compostos derivados do nióbio como suporte em catalisadores heterogêneos, eles são capazes de se ligar fortemente à fase ativa. É resistente a ácidos fortes, incluindo água régia, e a uma série compostos orgânicos e inorgânicos. Apresenta uma ampla faixa de estados de oxidação e pode ser encontrado sob a forma de fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos (LOPES et al., 2014; NOWAK; ZIOLEK, 1999).

O nióbio atualmente possui importantes aplicações nas indústrias de alta tecnologia, especialmente no setor aeroespacial, onde é utilizado na obtenção de superligas metálicas, e no setor eletroeletrônico, para a fabricação de microcapacitores. Dessa forma, o desenvolvimento desses setores depende fortemente do nióbio, considerado oficialmente pelos Estados Unidos e União Europeia como matéria-prima crítica para a indústria (LOPES et al., 2014).

O Brasil ocupa um lugar de grande destaque com relação ao nióbio. O país detém as maiores reservas naturais conhecidas de nióbio, e é responsável por 88% da produção

mundial desse metal (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2019). Dessa forma, ampliar os conhecimentos acerca das propriedades e aplicações de compostos de nióbio pode representar grandes avanços econômicos e tecnológicos para o país. O Ministério de Minas e Energia incentiva a ampliação do uso do nióbio nos setores siderúrgico e metalúrgico, fomentando atividades de pesquisa de novas aplicações para o material nos setores de equipamentos médicos, metais especiais, ópticos, aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas (LOPES et al., 2014).

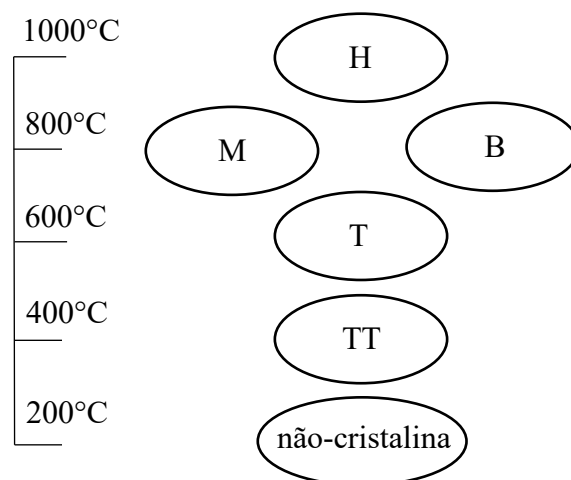
Um dos compostos de maior aplicação industrial e acadêmica é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), também conhecido como nióbia. É um sólido branco insolúvel em água, que apresenta grande estabilidade e é dificilmente reduzido. As propriedades físico-químicas do Nb_2O_5 o tornam apto para utilização como adsorvente, sensor de gases e componente de células solares (LOPES et al., 2014; NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Existem vários métodos de obtenção do Nb_2O_5 , dentre os quais podem ser citados o método sol-gel, o método dos precursores poliméricos, o método hidrotérmico e o método da coprecipitação (LOPES et al., 2014). Também é possível obter a nióbia a partir da calcinação do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), conhecido como nióbia hidratada. O procedimento retira a água presente na molécula e confere estabilidade térmica ao material.

São conhecidas diversas aplicações da nióbia em catálise heterogênea. Mesmo adicionada em pequena quantidade, sua presença pode favorecer a atividade e a seletividade, bem como aumentar a vida útil do catalisador (efeito promotor). Também pode ser utilizada como suporte catalítico, especialmente em catalisadores cuja fase ativa é constituída de metais ou óxidos metálicos. Devido às suas propriedades ácidas, a nióbia em sua forma hidratada é capaz de fornecer alta atividade, seletividade e estabilidade em reações que necessitam de acidez. Apresenta propriedades oxidantes e fotossensíveis, ideais para aplicação em reações redox e em fotocatálise, e suas respectivas estruturas em camadas ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) possuem propriedades catalíticas únicas (TANABE; OKAZAKI, 1995).

Um aspecto importante da nióbia é sua complexa transição cristalina em função de tratamentos térmicos, que apresenta forte influência do método de preparação do material. A nióbia apresenta alta área superficial específica a baixas temperaturas (da ordem de $160 \text{ m}^2/\text{g}$). Entretanto, quando exposta a temperaturas de pré-tratamento superiores a 500°C , ocorre grande redução em sua área superficial, decorrente da formação de fases cristalinas (FLORENTINO et al., 1992). A Figura 12 apresenta as diferentes estruturas cristalinas do Nb_2O_5 .

Figura 12 - Estruturas cristalinas do Nb_2O_5 conforme a temperatura.



Fonte: adaptado de KO e WEISSMAN (1990).

O Nb_2O_5 começa a se cristalizar a 500°C , originando a fase ortorrômbica T, do alemão “tief” (baixo). Próximo de 800°C , o Nb_2O_5 pode ser encontrado na fase M, do alemão “medium” (médio), ou na fase B, do alemão “Blätter” (formato de pratos). A estrutura estabiliza-se a 1000°C na fase monoclinica H, do alemão “hoch” (alto). A fase T apresenta uma derivação denominada TT, fase pseudo-hexagonal encontrada a partir de 400°C . A principal diferença entre elas é que alguns átomos de oxigênio da estrutura T são substituídos por espécies monovalentes, Cl^- por exemplo, ou vacâncias na estrutura TT (KO; WEISSMAN, 1990).

Cristais de Nb_2O_5 são compostos de octaedros distorcidos (NbO_6), cujo grau de distorção depende da estrutura polimórfica. As fases cristalinas TT e T são caracterizadas pela presença de octaedros distorcidos, bem como de poliedros bipiramidais pentagonais e hexagonais (NbO_6 , NbO_7 e NbO_8) (LEAL et al., 2019).

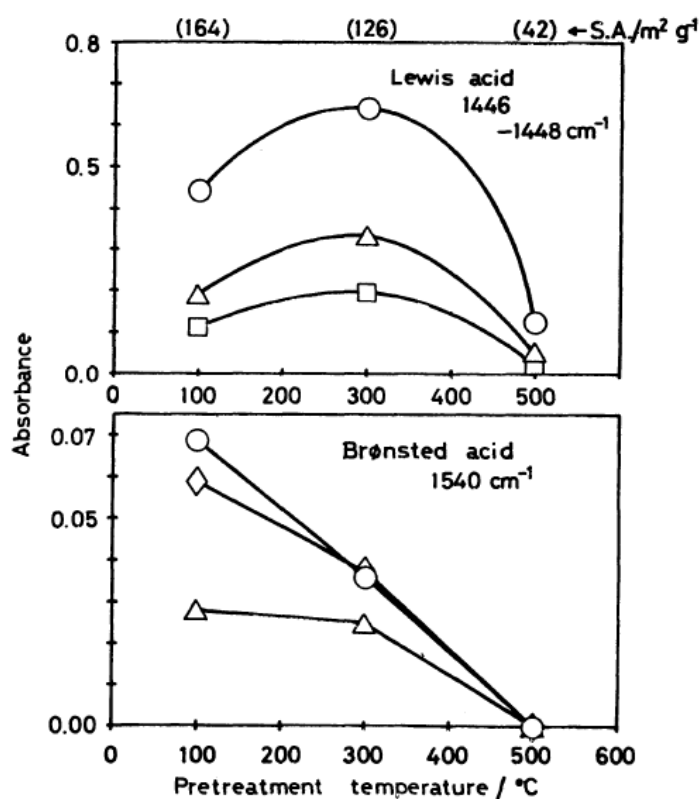
A estrutura NbO_6 levemente distorcida, assim como NbO_7 e NbO_8 , possui apenas ligações simples $\text{Nb}-\text{O}$, permitindo que grupos $-\text{OH}$ na superfície funcionem como sítios ácidos de Brønsted (ligações $\text{Nb}-\text{OH}$). Já os octaedros altamente distorcidos (NbO_6) formam ligações $\text{Nb}=\text{O}$, que atuam como sítios ácidos de Lewis (sítios Nb^{+5} insaturados). A desidratação do ácido nióbbico distorce ainda mais os octaedros, através da remoção das moléculas de água coordenadas, contribuindo para a formação dos sítios ácidos de Lewis. É comprovado que esses sítios permanecem ativos em meio aquoso, ou seja, o Nb_2O_5 possui sítios de Lewis tolerantes à água (LEAL, 2018; LEAL et al., 2019).

De modo geral, quando se utiliza a nióbia como suporte em catalisadores metálicos, suas propriedades ácidas a tornam não inerte em meio reacional, podendo influenciar o

desempenho catalítico e, em altas temperaturas, desencadear a ocorrência do fenômeno de *SMSI* (*strong metal support interaction*) (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983; LEAL, 2018).

O comportamento dos sítios ácidos com o aumento da temperatura de pré-tratamento é representado na Figura 13.

Figura 13 - Comportamento dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com a temperatura de pré-tratamento. Medidas obtidas via espectroscopia de infravermelho, nos comprimentos de onda referentes aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.



- ◇ = evacuação à temperatura ambiente após adsorção com piridina
 ○ = evacuação a 100°C
 △ = evacuação a 200°C
 □ = evacuação a 300°C

Fonte: IIZUKA, OGASAWARA e TANABE (1983). Reproduzida com permissão.

Direitos autorais pertencentes a *Chemical Society of Japan* (em anexo, página 140).

São apresentadas as variações de absorbância medidas por espectroscopia de infravermelho, identificados os comprimentos de onda referentes aos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. As variações de absorbância são um indicativo da intensidade do pico identificado, e podem ser relacionadas à presença da acidez de Brønsted e de Lewis.

Observa-se que a presença de sítios ácidos de Lewis aumenta, atingindo seu ponto máximo em 300°C, e a partir dessa temperatura passa a diminuir até perto do desaparecimento, por volta de 500°C. A transformação de fase cristalina é responsável pela perda da acidez de Lewis. Já os sítios ácidos de Brönsted são abundantes a 100°C, porém sua presença diminui com o aumento da temperatura, sendo praticamente extintos a 500°C. Com o desprendimento de água da molécula, a acidez de Brönsted é perdida (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983). Portanto, embora a estabilidade estrutural aumente com a formação de fases cristalinas em temperaturas mais altas, o contrário ocorre com a acidez superficial do Nb₂O₅.

Atualmente, tem crescido o número de publicações em catálise heterogênea que utilizam o Nb₂O₅ como constituinte de catalisadores suportados. Quando se deseja explorar suas propriedades ácidas, como no caso da reação de desidratação da xilose, é muito comum o uso da nióbia como fase ativa em catalisadores suportados em zeólitas ou óxidos de alta área superficial (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013; DE LIMA et al., 2021; GARCÍA-SANCHO et al., 2014a, 2014b; GUPTA; FUKUOKA; NAKAJIMA, 2017; MENEZES, 2014; MOLINA et al., 2015; MORENO-MARRODAN et al., 2018; MOURA, 2019; SKRODCZKY et al., 2019). Já quando se deseja aproveitar sua extensiva área superficial, é possível utilizar o Nb₂O₅ como suporte de catalisadores heterogêneos, que podem ser aplicados em reações de hidrogenação (BRAYNER et al., 2000; ESTEVES et al., 2020; GNANAKUMAR et al., 2019; HERNÁNDEZ MEJÍA et al., 2020; ITO et al., 2000; JIANG et al., 1986; KOLEY et al., 2020; RODIANSONO et al., 2019; TRAN et al., 2019).

Foram encontrados na literatura apenas três trabalhos que utilizaram catalisadores metálicos suportados em nióbia na reação de hidrogenação de furfural, sendo dois deles com Pt (AN et al., 2013; JOUVE et al., 2019) e um deles com Ir (ROJAS et al., 2008).

ROJAS et al. (2008) avaliaram o desempenho de catalisadores de Ir/Nb₂O₅ em fase líquida. Foram investigados os efeitos de diferentes parâmetros reacionais, incluindo pressão de H₂, solvente empregado e concentração inicial de furfural, na busca pela elaboração da modelagem cinética dessa reação, baseada nos princípios de Langmuir-Hinshelwood. Os melhores resultados foram obtidos em reações com solvente etanol/heptano. Verificou-se que quanto maior a concentração inicial de furfural e a pressão de H₂, maior a conversão. Obteve-se seletividade a álcool furfurílico superior a 98% e conversão próxima de 65% em reação conduzida a 90°C, 0,62 MPa de H₂ e concentração inicial de 0,1 mol/L de furfural.

AN et al. (2013) investigaram a influência dos suportes SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ em catalisadores suportados de Pt, em reação contínua em fase gasosa. Na temperatura de 200°C, na qual foram conduzidos os estudos cinéticos, todos os suportes levaram à formação

de furano, majoritariamente, com seletividades acima de 79%. A frequência de *turnover* (TOF) registrada para o catalisador suportado em Nb₂O₅ foi de 1,43 s⁻¹, comparável aos demais catalisadores contendo 0,1 wt% de Pt, que permaneceram na faixa entre 1,00 e 1,44 s⁻¹. Álcool furfurílico foi identificado em meio reacional especialmente com os suportes TiO₂ (seletividade de 12,89%) e Nb₂O₅ (seletividade de 9,21%). Nesse caso, concluiu-se que a descarbonilação de furfural a furano foi predominante, devido à alta temperatura.

JOUVE et al. (2019) estudaram catalisadores de 1 wt% Pt/Nb₂O₅, com ou sem a adição de dopantes (W⁺⁶ e Ti⁺⁴) em reação em fase líquida a 50°C e 0,5 MPa de H₂. A conversão de furfural foi completa e a seletividade a álcool furfurílico foi superior a 50%, em todos os casos. Verificou-se um pico de formação de álcool furfurílico, em 30 minutos, e a partir desse instante outros produtos passaram a ser formados, com destaque ao álcool tetraidrofurfurílico. Com relação à adição dos dopantes, que carregam acidez, a atividade catalítica foi acrescida em ambos os casos, e a seletividade a álcool furfurílico foi favorecida com o dopante Ti⁺⁴, que diminuiu a quantidade de sítios ácidos de Lewis. Observou-se, portanto, que a acidez teve um papel relevante nesse sistema.

O Nb₂O₅ também pode ser utilizado como suporte em catalisadores bifuncionais, como nos trabalhos de LUO et al. (2013) e GABRIEL et al. (2020).

LUO et al. (2013) avaliaram a performance de catalisadores de 1 wt% Ru/Nb₂O₅ na reação de conversão de ácido levulínico a γ -valerolactona. Essa reação necessita de um catalisador bifuncional pois é constituída de duas etapas: uma hidrogenação, que necessita de sítios metálicos (Ru), e uma desidratação, que necessita de sítios ácidos (Nb₂O₅). A reação foi conduzida a 200°C, 4 MPa de H₂, em fase líquida. Utilizando o ácido 2-etilexanoico como solvente, foi obtida uma seletividade a γ -valerolactona superior a 98%, com conversão total de ácido levulínico, demonstrando o potencial ácido da nióbia em uma reação que tem como reagente um composto derivado da hemicelulose e diretamente relacionado ao furfural.

GABRIEL et al. (2020) tiveram como objetivo a produção de p-mentano, um cicloalcano apto a ser utilizado como combustível de aviação. Esse processo conta com uma reação em cascata, iniciando-se com a desidratação do mentol nos sítios ácidos do suporte (Nb₂O₅), seguida da hidrogenação do p-menteno nos sítios metálicos (Pt, Pd ou Ru). A reação ocorreu em fase líquida a 2 MPa de H₂, o teor metálico foi estabelecido em 1 wt% e a influência da temperatura foi avaliada entre 110 e 190°C. A 190°C, temperatura em que foram encontrados os melhores resultados, os catalisadores de Pd e Pt se destacaram, com 88 e 86% de rendimento de p-mentano, respectivamente. A atividade do catalisador de Ru foi menor, possibilitando a

formação do intermediário p-menteno. Esses resultados são de extrema relevância na busca por combustíveis de aviação obtidos a partir da biomassa.

Dessa forma, conclui-se que a nióbia pode ser utilizada como suporte catalítico, fornecendo bons resultados em reações de conversão de biomassa. Neste trabalho, foi avaliado o desempenho de catalisadores suportados em Nb_2O_5 na reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico, observando também a contribuição de sua acidez em meio reacional, que pode favorecer a formação de outros produtos.

3.6. METAIS UTILIZADOS COMO FASE ATIVA PARA HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL

Muitos metais nobres e básicos são atualmente utilizados em reações catalíticas. Metais nobres comprovadamente fornecem bons resultados em reações de hidrogenação, em teores de até 5 wt%. Alternativas economicamente favoráveis têm sido testadas, empregando-se metais básicos. Normalmente são necessários maiores teores desses metais no catalisador, porém em muitos casos se identifica uma boa atividade catalítica e seletividade, comparável aos metais nobres. Assim, por apresentarem preços mais acessíveis, é possível justificar seu uso em maior quantidade quando bons resultados catalíticos forem obtidos (ERTL et al., 2008).

Dentre os metais nobres e básicos mais utilizados em reações de hidrogenação, foram escolhidos Ni, Cu, Pd e Ru suportados em Nb_2O_5 , com um teor metálico de 5 wt% para metais nobres e de até 20 wt% para metais básicos. Serão expostos estudos catalíticos prévios em que os quatro metais foram utilizados como fase ativa na reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.

FULAJTÁROVA et al. (2015) estudaram catalisadores de Pd e Cu suportados em diversos materiais, incluindo carvão ativado e os compostos de magnésio MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Inicialmente avaliou-se o desempenho dos catalisadores de Pd/C e Pd-Cu/C, variando-se o teor metálico e o método de redução empregado. Para as reações conduzidas a 110°C e 0,6 MPa, a presença de cobre forneceu um expressivo aumento da seletividade. O catalisador contendo 5 wt% de ambos os metais, reduzido por formaldeído, apresentou 96,8% de conversão de furfural e 91% de seletividade a álcool furfurílico. Nos testes subsequentes, foram mantidas as mesmas condições, mas desta vez foram utilizados como suporte MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Foram obtidas conversões próximas a 100% e a seletividade a álcool furfurílico foi superior a 98%.

NASCIMENTO (2018) avaliou a performance dos catalisadores de Cu, Ru e Pd suportados em alumina, em reações conduzidas em fase líquida com pressão de 5 MPa de H_2 .

Todos os catalisadores foram inicialmente sintetizados com um teor metálico de 5 wt%, porém houve a necessidade de ampliar o teor metálico de Cu para 20 wt% para que fossem obtidos resultados comparáveis aos metais nobres. A ordem de atividade apresentada foi $\text{Pd} \gg \text{Ru} > \text{Cu}$, e a ordem de seletividade foi $\text{Cu} \sim \text{Ru} \gg \text{Pd}$. Três temperaturas de reação foram testadas (100°C, 150°C e 200°C), e os melhores resultados foram obtidos a 200°C. Nessa temperatura, o catalisador de Pd atingiu uma conversão de 92%, porém com seletividade de 35%. O catalisador de Ru, por outro lado, atingiu 61% de conversão e total seletividade a álcool furfurílico. Os estudos de NASCIMENTO, também realizados sob a supervisão do Professor Raphael Suppino na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, constituíram o ponto de partida deste projeto de Mestrado.

HU et al. (2019) utilizaram catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ em reações conduzidas a 160°C e 4 MPa de H_2 . Foram avaliados os teores metálicos de 10, 15 e 20 e 25 wt%, e a temperatura de calcinação foi variada entre 400 e 600°C. Os melhores resultados foram obtidos com o catalisador 15 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ calcinado a 500°C, o qual forneceu 98,7% de conversão de furfural e 93,2% de seletividade a álcool furfurílico.

Dados os estudos apresentados, os metais Ni, Cu, Pd e Ru apresentam-se como boas alternativas para constituir a fase ativa dos catalisadores suportados para a reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico, sendo escolhidos para aplicação neste trabalho. Contudo, existem diversos estudos que reportam a obtenção de outros produtos a partir da conversão de furfural, também utilizando esses metais como fase ativa em catalisadores.

Um estudo mais geral sobre os produtos obtidos a partir do furfural em catalisadores constituídos por diferentes metais foi conduzido por SITTHISA e RESASCO (2011). Os autores avaliaram a performance de Cu, Pd e Ni suportados em sílica em um reator contínuo em fase gasosa. Os teores metálicos de Cu, Pd e Ni foram 10, 1 e 5 wt%, respectivamente, e as reações foram realizadas entre 210 e 290°C. A 230°C e 0,1 MPa de H_2 , os catalisadores de Cu e Pd apresentaram conversões similares (69%), levemente inferiores à promovida pelo Ni (72%). Contudo, os catalisadores foram preferencialmente seletivos a diferentes produtos: o catalisador de Cu apresentou elevada seletividade a álcool furfurílico (98%), o catalisador de Pd apresentou seletividade a furano (60%) e a álcool tetraidrofurfurílico (20%) e o catalisador de Ni apresentou seletividade a furano (43%), álcool furfurílico (25%) e foi o único capaz de romper o anel aromático gerando produtos como butanal e butano. Assim, nesse caso, o Cu apresentou o melhor desempenho, com alta seletividade ao produto de interesse e conversão satisfatória.

ALDOSARI et al. (2016) utilizaram catalisadores de Pd-Ru/TiO₂, em reação em fase líquida à temperatura ambiente e 0,3 MPa de H₂. O solvente escolhido foi octano, pois dentre os testes previamente realizados foi o único que favoreceu a formação de álcool furfurílico em meio reacional. Inicialmente foram avaliados catalisadores de Pd/TiO₂, variando-se o teor metálico de Pd (1 wt%, 2,5 wt% e 5 wt%). O catalisador de 5 wt% apresentou maior conversão de furfural (65%), com seletividade moderada a 2-metilfurano e a álcool furfurílico (38% e 35%, respectivamente). Já o catalisador de 1 wt% apresentou menor conversão (20,7%), porém maior seletividade a álcool furfurílico (73%) e baixa seletividade a 2-metilfurano (7%).

Em seguida, foram avaliados catalisadores de Pd-Ru/TiO₂, variando-se a razão Ru/Pd com a soma dos dois teores metálicos igualando-se a 5 wt%. Os resultados mostraram a notável contribuição do Ru para a seletividade. Quanto maior a porcentagem mássica de Ru no catalisador, maior a seletividade a álcool furfurílico (o catalisador Ru/TiO₂ apresentou seletividade de 100%), porém menor a conversão de furfural. Dentre as possibilidades testadas, o catalisador 2% Ru – 3% Pd/TiO₂ apresentou-se como a melhor alternativa para a produção de álcool furfurílico, balanceando conversão (30%) e seletividade (65,8%). Outras combinações bimetalicas favoreceram a formação de 2-metilfurano.

YANG et al. (2016b) sintetizaram catalisadores de 10 wt% Ni/Ba-Al₂O₃. Em reação conduzida a 140°C e 1 MPa de H₂, os autores obtiveram conversão de furfural superior a 99% e seletividade a álcool furfurílico de 75%. De maneira similar, na reação a 100°C e 4 MPa de H₂, obteve-se uma conversão de furfural de 99%, com seletividade a álcool furfurílico de 81%. No entanto, mantendo-se alta temperatura e alta pressão (140°C e 4 MPa de H₂), a conversão de furfural permaneceu acima de 99%, porém não se identificou álcool furfurílico em solução e o principal produto formado foi o álcool tetraidrofurfurílico, com 96% de seletividade.

SRIVASTAVA, JADEJA e PARIKH (2017) estudaram o desempenho em reação de catalisadores de Cu e Ni/Al₂O₃, na pressão de 4 MPa de H₂, variando-se a temperatura de reação. A 130°C, o catalisador Cu-Ni/Al₂O₃ contendo 10 wt% de cada metal apresentou 92,6% de conversão de furfural, com 93,6% de seletividade a álcool furfurílico e 2,6% de seletividade a 2-metilfurano. Já a 200°C, o mesmo catalisador apresentou conversão completa, com 10,6% de seletividade a álcool furfurílico e 81,6% de seletividade a 2-metilfurano. Resultados similares foram obtidos com os catalisadores monometálicos de Cu e Ni.

Conclui-se que catalisadores contendo Ni, Cu, Pd e Ru aplicados em reações de conversão de furfural na presença de H₂ podem proporcionar diferentes resultados. As condições reacionais desempenham um papel fundamental quanto aos produtos obtidos, bem como a natureza do metal constituinte da fase ativa. O Pd é um metal bastante ativo,

favorecendo a conversão de furfural, mas contribuindo para a formação de subprodutos. Os metais Ru e Cu apresentam uma maior seletividade ao álcool furfurílico, porém com menor atividade catalítica. Além disso, em geral, verifica-se que a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico é favorecida em temperaturas mais baixas.

A Tabela 1 condensa as informações relevantes acerca dos trabalhos da literatura discutidos nas últimas seções (3.5 e 3.6).

Tabela 1 - Revisão bibliográfica dos trabalhos da literatura: 1) Reações de hidrogenação com catalisadores de metais suportados em nióbia;
2) Reações de hidrogenação de furfural com catalisadores de Ni, Cu, Pd e Ru suportados em outros materiais

Referência	Reação	T (°C)	P H ₂ (MPa)	Catalisador	Resultado
ROJAS et al. (2008) ¹	Batelada, fase líquida	90	0,62	Ir/Nb ₂ O ₅	X _{FUR} = 65%; S _{FA} > 98%
AN et al. (2013) ¹	Contínua, fase gasosa	200	0,09	Pt/Nb ₂ O ₅ (0,14 wt%)	TOF = 1,43 s ⁻¹ ; S _{furano} = 82,93%; S _{FA} = 9,21%
JOUEVE et al. (2019) ¹	Batelada, fase líquida	50	0,5	Pt/Nb ₂ O ₅ (1 wt%)	X _{FUR} = 100%; S _{FA} > 50%
LUO et al. (2013) ¹	Batelada, fase líquida	200	4	Ru/Nb ₂ O ₅ (1 wt%)	X _{ácido levulínico} = 100%; S _{γ-valerolactona} > 98%
GABRIEL et al. (2020) ¹	Batelada, fase líquida	190	2	Pd e Ru/Nb ₂ O ₅ (1 wt%)	Pd: R _{p-metano} = 88% Ru: R _{p-metano} = 54%; R _{p-metano} = 34%
FULAJTÁROVA et al. (2015) ²	Batelada, fase líquida	110	0,6	Pd-Cu/C, MgO e Mg(OH) ₂ (5 wt% cada metal)	C: X _{FUR} = 96,8%; S _{FA} = 91% MgO e Mg(OH) ₂ : X _{FUR} = 100%; S _{FA} > 98%
NASCIMENTO (2018) ²	Batelada, fase líquida	200	5	Cu/Al ₂ O ₃ (20 wt%) Pd e Ru/Al ₂ O ₃ (5 wt%)	Cu: X _{FUR} = 39%; S _{FA} = 100% Pd: X _{FUR} = 92%; S _{FA} = 35% Ru: X _{FUR} = 61%; S _{FA} = 100%
HU et al. (2019) ²	Batelada, fase líquida	160	4	Ni/C-Al ₂ O ₃ (15 wt%)	X _{FUR} = 98,7%; S _{FA} = 93,2%
SITTHISA e RESASCO (2011) ²	Contínua, fase gasosa	230	0,1	Cu/SiO ₂ (10 wt%) Pd/SiO ₂ (1 wt%) Ni/SiO ₂ (5 wt%)	Cu: X _{FUR} = 69%; S _{FA} = 98% Pd: X _{FUR} = 69%; S _{furano} = 60%; S _{THFA} = 20% Ni: X _{FUR} = 72%; S _{furano} = 43%; S _{FA} = 25%
ALDOSARI et al. (2016) ²	Batelada, fase líquida	Ambiente	0,3	Pd/TiO ₂ (1 e 5 wt%) 2% Pd - 3% Ru/TiO ₂ (wt%)	1% Pd: X _{FUR} = 20,7%; S _{FA} = 73%; S _{2-metilfurano} = 7% 5% Pd: X _{FUR} = 65%; S _{FA} = 35%; S _{2-metilfurano} = 38% 2% Pd - 3% Ru: X _{FUR} = 30%; S _{FA} = 65,8%
YANG et al. (2016b) ²	Batelada, fase líquida	100 e 140	1 e 4	Ni/Ba-Al ₂ O ₃ (10 wt%)	100°C e 4 MPa H ₂ : X _{FUR} = 99%; S _{FA} = 81% 140°C e 1 MPa H ₂ : X _{FUR} = 99%; S _{FA} = 75% 140°C e 4 MPa H ₂ : X _{FUR} > 99%; S _{THFA} = 96%
SRIVASTAVA et al. (2017) ²	Batelada, fase líquida	130 e 200	4	Cu-Ni/Al ₂ O ₃ (10 wt% cada metal)	130°C: X _{FUR} = 92,6%; S _{FA} = 93,6%; S _{2-metilfurano} = 2,6% 200°C: X _{FUR} = 100%; S _{FA} = 10,6%; S _{2-metilfurano} = 81,6%

Fonte: autoria própria.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram sintetizados catalisadores de Ni, Cu, Pd ou Ru suportados em Nb₂O₅. A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método de impregnação úmida, que segundo SUPPINO, LANDERS e COBO (2013, 2016) mostrou-se vantajoso em relação ao método de impregnação incipiente por levar a catalisadores com menores tamanhos de partícula metálica, sugerindo maior dispersão destes e, conseqüentemente, maior atividade catalítica. O teor metálico dos catalisadores foi estabelecido em 5% em massa para os metais nobres (Pd e Ru) e em 20% em massa para o metal básico Cu, de acordo com o proposto por NASCIMENTO (2018). Para investigar o efeito do teor metálico sobre o desempenho catalítico, foram sintetizados ainda catalisadores de Ni/Nb₂O₅ contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de Ni.

Os sais metálicos precursores utilizados foram o cloreto de níquel II, NiCl₂ (Sigma Aldrich, 98% de pureza), o cloreto de cobre II, CuCl₂ (Sigma Aldrich, 99% de pureza), o cloreto de paládio II, PdCl₂ (Sigma Aldrich, 99,9% de pureza) e o cloreto de rutênio III hidratado, RuCl₃.nH₂O (Sigma Aldrich, 99% de pureza). Para obtenção do suporte, foi utilizado ácido nióbbico de origem comercial, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Em etapa anterior à impregnação, o ácido nióbbico foi submetido à calcinação na temperatura de 400°C por 4 horas, com rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de 80 mL/min. O procedimento de calcinação possui dois propósitos principais. O primeiro é desidratar a molécula de ácido nióbbico, originando o Nb₂O₅. O segundo é promover maior estabilidade térmica ao suporte sem reduzir sua área superficial, para que o catalisador possa ser submetido a altas temperaturas nas etapas posteriores de redução metálica e reação química.

Respeitando-se o teor metálico definido, foram pesadas as massas de metal e suporte em béqueres separados. Foram adicionados cerca de 300 mL de água deionizada ao suporte, formando uma suspensão que foi colocada sob agitação magnética. O sal precursor foi diluído em água deionizada e então transferido para uma bureta de 25 mL. Realizou-se a adição gradual do sal precursor à suspensão do suporte, em aproximadamente 15 minutos.

O cloreto de Pd é insolúvel em água. Dessa forma, houve a necessidade de dissolução prévia desse precursor sob agitação em água régia (3 HCl: 1 HNO₃). A solução foi aquecida até sua vaporização, adicionando-se água deionizada, na sequência, para solubilização

do resíduo contendo o metal. Por fim, a solução metálica foi adicionada à suspensão conforme o procedimento anteriormente descrito.

Após a adição do metal ao suporte, a suspensão foi aquecida até 80°C, com o intuito de auxiliar o processo de difusão da fase ativa nos poros. O pH foi ajustado pela adição gradual de NH₄OH, para que estivesse acima do ponto isoelétrico do suporte, obtido através da titulação potenciométrica (próximo a pH 4,2). Esse procedimento é necessário visto que o pH interfere diretamente na força iônica, podendo ser ajustado de modo a favorecer a adsorção do metal ao suporte. A suspensão foi agitada por mais 20 minutos, na temperatura de 80°C, finalizando a etapa de impregnação.

Subsequente à impregnação, realizou-se a etapa de redução dos catalisadores. Tomando como base os resultados de SUPPINO, LANDERS e COBO (2013, 2016) e NASCIMENTO (2018), os catalisadores constituídos por metais nobres (Pd e Ru) foram reduzidos por formaldeído, enquanto os catalisadores constituídos por metais básicos (Ni e Cu) foram reduzidos sob fluxo de H₂, seguindo a mesma metodologia proposta pelos autores.

Para os catalisadores reduzidos por formaldeído, após o ajuste de pH adicionou-se H₂CO 37% (Merck) à suspensão, baseando-se em cálculos estequiométricos para promover a total redução dos metais. Após agitação por mais 15 minutos a 80°C, a suspensão foi filtrada à quente em funil de Büchner.

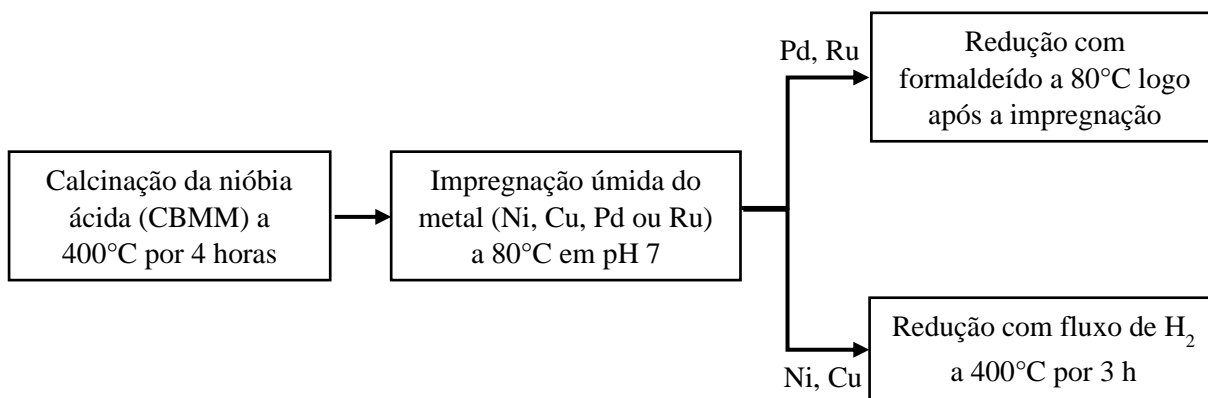
O sólido obtido foi lavado com água deionizada, utilizando-se quantidade suficiente para que não fosse verificada a presença de cloro no filtrado, no teste de cloreto. O teste consiste em coletar algumas gotas do filtrado diretamente da saída do funil, adicionando 3 gotas de AgNO₃. Se a amostra apresenta opacidade similar à água deionizada em presença de AgNO₃, está livre de cloretos. Caso contrário, indica a formação de AgCl, sal insolúvel em água. Os sólidos filtrados foram secos em estufa por 24 horas a 120°C e posteriormente macerados e armazenados em dessecador.

Para os catalisadores reduzidos sob fluxo de H₂, após o ajuste de pH, o sólido foi filtrado à quente em funil de Büchner, lavado (e seu filtrado submetido ao teste de cloreto), seco em estufa por 24 horas a 120°C e macerado. Adicionou-se o sólido desagregado a um tubo de quartzo, acoplado a um controlador e aquecido através de uma resistência elétrica, sob fluxo de 60 mL/min de H₂. A rampa de aquecimento empregada foi de 10°C/min, até a temperatura de 400°C. Uma vez atingida essa temperatura, o processo de redução se estendeu por mais 180 minutos. Com o objetivo de minimizar a oxidação do metal quando em contato com o oxigênio presente no ar atmosférico, após a redução aplicou-se um fluxo de 60 mL/min de argônio à amostra, formando uma camada de proteção ao redor da superfície catalítica. Os catalisadores

reduzidos foram acondicionados em frascos sob atmosfera de argônio até sua utilização nos testes catalíticos e caracterizações.

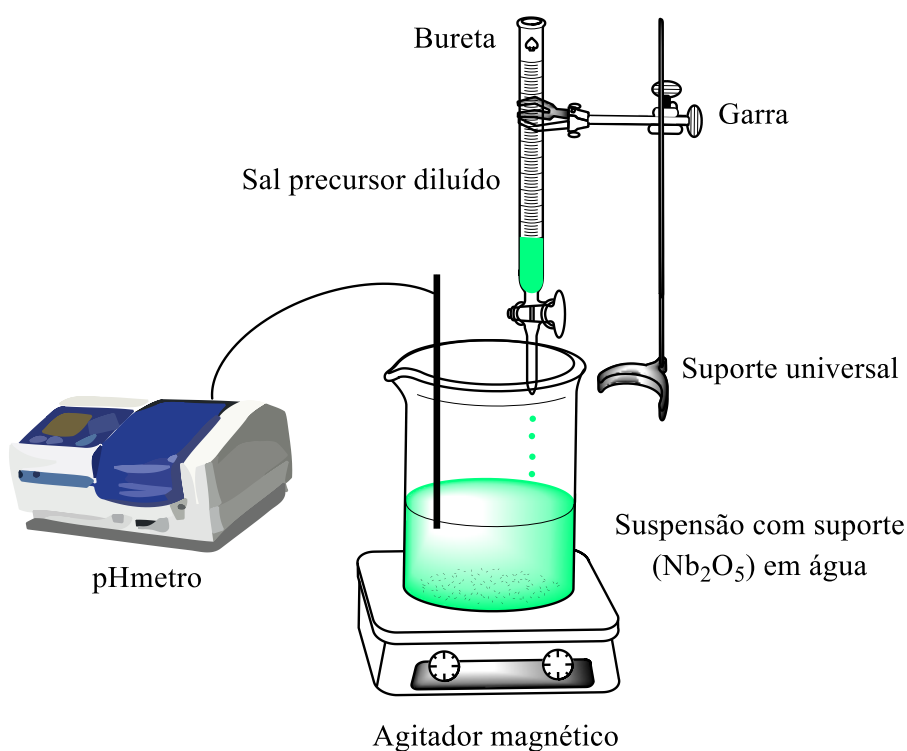
A Figura 14 contém um esquema simplificado do procedimento experimental de preparo dos catalisadores, e a Figura 15 mostra uma representação esquemática do método de impregnação úmida. A Tabela 2 resume as principais informações sobre cada catalisador preparado.

Figura 14 - Esquema representativo do procedimento de preparação dos catalisadores.



Fonte: autoria própria.

Figura 15 - Esquema experimental da impregnação úmida.



Fonte: adaptado de SUPPINO, LANDERS e COBO (2013, 2016).

Tabela 2 - Informações principais sobre os catalisadores preparados

Catalisador	Precursor	Teor Metálico (wt%)	Agente redutor
Ni/Nb ₂ O ₅	NiCl ₂	5, 10, 15, 20	Fluxo de H ₂
Cu/Nb ₂ O ₅	CuCl ₂	20	Fluxo de H ₂
Pd/Nb ₂ O ₅	PdCl ₂	5	Formaldeído
Ru/Nb ₂ O ₅	RuCl ₃ .nH ₂ O	5	Formaldeído

Fonte: autoria própria.

4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O suporte Nb₂O₅ e os catalisadores sintetizados foram submetidos a diferentes métodos de caracterização, para identificação e análise de suas características morfológicas e estruturais. Tais características sugerem explicações para o comportamento desses materiais em meio reacional e estão, portanto, correlacionadas ao desempenho de cada catalisador, mensurado através dos cálculos de conversão, rendimento e seletividade. A Tabela 3 resume as principais informações sobre os métodos de caracterização.

Tabela 3 - Informações sobre os métodos de caracterização dos materiais

Método	Finalidade
Titulação potenciométrica	Estimar o ponto isoelétrico do suporte para ajustar o pH do método de impregnação úmida
Fisissorção de N ₂ (BET/BJH)	Determinar a área superficial específica e as dimensões relativas aos poros do suporte e dos catalisadores, identificando possíveis mudanças estruturais
Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	Identificar e quantificar os elementos químicos presentes no suporte e nos catalisadores
Difração de raios X (DRX)	Avaliar a transição de fases do suporte, o efeito da impregnação e redução sobre a cristalinidade do Nb ₂ O ₅ , bem como calcular o tamanho médio de cristalito metálico nos catalisadores
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	Analisar a composição da superfície dos catalisadores e os estados de oxidação do metal
Redução à temperatura programada (TPR)	Identificar o grau de redução dos catalisadores preparados
Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃)	Avaliar a acidez do suporte e dos catalisadores preparados

Fonte: autoria própria.

4.2.1. Titulação potenciométrica do sólido Nb₂O₅

Óxidos em contato com soluções aquosas podem sofrer modificações em suas propriedades eletrônicas em função do pH. Denomina-se ponto isoelétrico o valor de pH no qual a carga elétrica líquida do material é nula. Óxidos como Nb₂O₅, Al₂O₃ e ZnO possuem caráter anfótero, ou seja, podem adquirir caráter ácido ou básico de acordo com o meio. Quando em contato com soluções aquosas de pH inferior a seu ponto isoelétrico, o material adquire carga positiva, e quando em contato com soluções aquosas de pH superior a seu ponto isoelétrico, o material adquire carga negativa (KOSMULSKI, 2016). Sendo assim, o processo de adsorção do metal no suporte é favorecido em pH superior ao ponto isoelétrico do suporte, pois nessa condição a superfície do metal mantém-se negativamente carregada, atraindo os cátions do metal.

O processo de titulação potenciométrica consiste na adição de um reagente (o titulante) a um determinado volume de solução contendo o material que se deseja caracterizar (o titulado). O titulante deve possuir caráter ácido ou básico, sendo capaz de modificar o pH da solução do titulado. O titulante é adicionado em pequenos volumes, registrando-se o pH da solução a cada adição realizada. A partir desses dados, calcula-se a carga superficial resultante.

Realizou-se a titulação potenciométrica do Nb₂O₅ com o objetivo de identificar seu ponto isoelétrico e então estabelecer um pH para o procedimento de impregnação úmida. Foram titulados 800 mg de suporte, suspensos em 250 mL de NaNO₃ 0,02 mol/L, sob agitação magnética. A solução de NaNO₃ faz o papel de eletrólito, mantendo a força iônica elevada e constante. O pH da suspensão foi elevado até aproximadamente 8 pela adição de NaOH 0,1 mol/L. Em seguida, foram adicionadas alíquotas de 25 mL de uma solução de HCl 0,1 mol/L até pH próximo a 3. A carga superficial Q (mol de carga/g) foi calculada pela Equação 1.

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (1)$$

Na Equação 1, C_A é a concentração de HCl adicionado, C_B é a concentração de NaOH antes da titulação, $[OH^-]$ e $[H^+]$ são as concentrações de hidroxilas e prótons livres de acordo com o pH medido em cada ponto e a é a concentração da fase sólida em suspensão (g/L). Para monitorar o pH, utilizou-se um medidor de pH de bancada (mPA 210 Tecnozon).

4.2.2. Fisissorção de nitrogênio a -196°C

A análise quantitativa do processo de adsorção em uma temperatura específica é realizada a partir da construção de um gráfico de pressão parcial de adsorbato em função do volume adsorvido (P/P_0 versus V_{ads}), denominado isoterma de adsorção. Existem oito tipos de isoterma de adsorção. As isotermas do tipo I (a e b) representam um processo de quimissorção, descrito pelo modelo de Langmuir, e as demais representam processos de fisissorção. O modelo BET consiste em uma extensão do modelo de Langmuir para a adsorção multicamada, válido para as isotermas do tipo II e IV (a e b) (THOMMES et al., 2015).

A partir da equação de reta característica do modelo BET, calcula-se o volume de N_2 adsorvido na monocamada (V_M , em m^3/g). Conhecendo o volume molar do N_2 a -196°C (V_{molar}) e a área ocupada por uma molécula de N_2 ($\sigma_M = 16,02 \times 10^{-20} m^2$), calcula-se a área superficial específica do adsorvente (S_{BET} , em m^2/g). A Equação 2 é a equação característica do modelo BET e a Equação 3 fornece a área superficial específica do material.

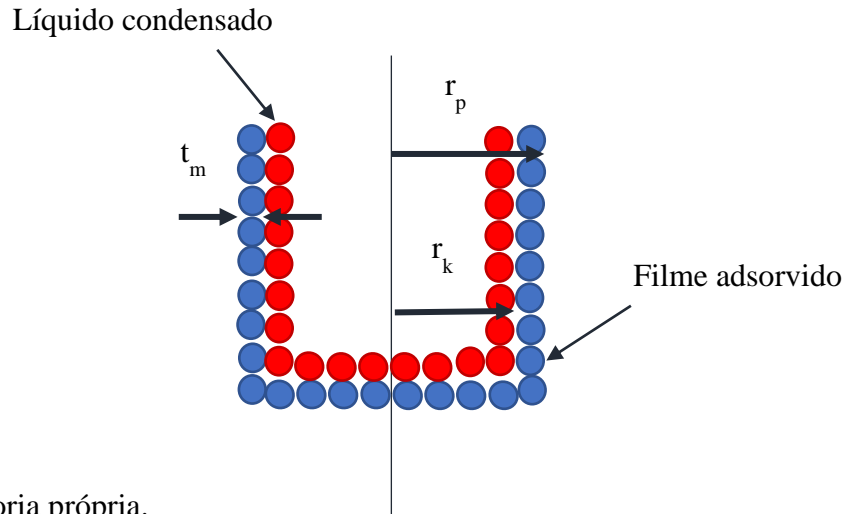
$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_M \cdot c} + \frac{c-1}{V_M \cdot c} P/P_0 \quad (2)$$

$$S_{BET} = \frac{V_M}{V_{molar}} N_A \sigma_M \quad (3)$$

O parâmetro c relaciona-se à energia de adsorção da molécula e N_A é o número de Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$) (ERTL et al., 2008; LOWELL et al., 2004).

A partir dos pontos de P/P_0 e V_{ads} na seção de dessorção, é possível calcular o volume e a área superficial dos poros utilizando-se o modelo BJH. O modelo baseia-se na premissa de que parte do N_2 sofre condensação, formando uma camada de líquido que reveste o filme de gás adsorvido. O raio do poro em que se inicia a condensação, denominado raio de Kelvin (r_k), assim como a espessura da monocamada de gás adsorvida (t_m) podem ser calculados em função de P/P_0 em cada ponto, e a soma dessas duas variáveis resulta no raio do poro (r_p). A Figura 16 mostra a representação esquemática do poro.

Figura 16 - Representação esquemática do poro, para ilustrar o modelo BJH.



Fonte: autoria própria.

Para a aplicação do método, são calculados os valores médios das variáveis r_p e r_k nos pontos consecutivos (R_p, R_k) bem como os intervalos Δt_m e ΔV_{ads} correspondentes. O volume de líquido condensado (ΔV_{liq}) pode ser calculado através da multiplicação de ΔV_{ads} pela razão entre os volumes molares de N_2 na fase líquida e na fase gás. Sendo ΣS a área do filme adsorvido acumulada ($\Sigma S = 0$ no primeiro intervalo), o termo $\Delta t \Sigma S$ representa a mudança de volume do filme de gás adsorvido remanescente em cada intervalo de ΔV_{ads} . Uma vez calculados $R_p, R_k, \Delta V_{liq}$ e $\Delta t \Sigma S$, calcula-se o volume do poro (V_p) em cada intervalo através da Equação 4. O diâmetro médio dos poros (D_p) pode ser calculado em função da área superficial específica obtida por BET e do volume V_p , conforme indicado na Equação 5.

$$V_p = \left(\frac{R_p}{R_k} \right)^2 \left[\Delta V_{liq} - (\Delta t \Sigma S) \right] \quad (4)$$

$$D_p = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad (5)$$

Para obter o volume total dos poros presentes no material, basta realizar a soma dos valores de V_p em todos os intervalos (ERTL et al., 2008; LOWELL et al., 2004).

O procedimento experimental de fisissorção de N_2 consiste na aplicação de vácuo à amostra na temperatura de 110°C , seguida de resfriamento a -196°C por nitrogênio líquido. Aumenta-se gradativamente a pressão parcial de N_2 e após estabilização, registra-se a pressão

de equilíbrio em cada ponto. Para saber a quantidade de N₂ adsorvido, basta subtrair a quantidade de N₂ remanescente da quantidade previamente injetada.

O suporte Nb₂O₅ e os catalisadores foram submetidos à fisissorção de N₂ a -196°C, para identificação de possíveis alterações texturais no suporte, decorrentes da impregnação úmida e da redução. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, utilizando-se o equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2010. As amostras foram previamente secas a 200°C. Para os cálculos de BET, foram considerados pontos em que a pressão relativa fosse inferior a 0,35.

4.2.3. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Em verdade, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS). No entanto, nesse caso, as figuras geradas por MEV pouco contribuem para o entendimento da morfologia dos catalisadores, materiais essencialmente não-cristalinos, portanto, não constituem o foco deste trabalho. Ainda assim, vale a pena tecer uma explicação sobre a técnica de MEV.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para percorrer a superfície do sólido em linhas sucessivas, transmitindo o sinal advindo do detector a uma tela catódica com varredura sincronizada ao feixe eletrônico incidente. Um filamento de tungstênio (W) é aquecido gerando o feixe de elétrons, submetidos a tensões de aceleração da ordem de 1 a 50 kV. O feixe gerado é focalizado na amostra por meio de lentes magnéticas. A interação entre o feixe incidente e a superfície da amostra permite a obtenção de um sinal, que serve como base para o detector modular o brilho do monitor e, assim, transformar o sinal recebido em imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O feixe de elétrons é capaz de ionizar camadas profundas de átomos ocasionando também a emissão de raios X característicos, cuja energia está relacionada ao número atômico dos materiais presentes na amostra. A esse fenômeno dá-se o nome de fluorescência de raios X. Dois tipos de detectores são capazes de captar raios X característicos: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão de comprimento de onda (WDS). O detector do tipo EDS é o mais utilizado (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O princípio da técnica de EDS consiste em relacionar a energia do fóton emitido à frequência eletromagnética pela relação $E = h\nu$ (h = constante de Planck). Para interpretar os espectros obtidos, o equipamento utiliza uma base de dados que contém as energias

relacionadas a cada elemento. É possível também conhecer as respectivas quantidades de cada elemento identificado, com exceção de elementos de baixo número atômico (H, Li e Be). A análise é semiquantitativa, baseada na avaliação da superfície do pico gerado, proporcional à quantidade de átomos que o produziu (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Para determinar a composição química elementar do suporte e dos catalisadores sintetizados, utilizou-se a técnica de EDS. Por meio da obtenção da quantidade mássica de cada elemento nas amostras analisadas, foi possível identificar o teor metálico real dos catalisadores preparados, verificando a eficácia do método de impregnação. A presença de Cl remanescente do método de preparação também foi avaliada.

As análises de MEV/EDS do suporte e dos catalisadores foram realizadas no LRAC, em microscópio eletrônico da marca LEO Electron (modelo LEO 440i). Os parâmetros utilizados foram corrente de 100 pA e 20 kV, com foco de 25 mm. As análises de EDS foram conduzidas a partir do mapeamento elementar pontual, com resolução do sistema de 71 eV e método quantitativo ZAF, com 4 interações.

4.2.4. Difração de raios X (DRX)

Raios X incidentes em uma amostra cristalina são difratados pelos planos cristalográficos presentes no material. É possível conhecer esses planos quando ocorre o fenômeno de interferência construtiva, a um determinado ângulo de incidência (θ) e comprimento de onda (λ) do feixe incidente, de acordo com a Lei de Bragg, apresentada pela Equação 6. Nessa equação, n representa um número inteiro positivo.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

A Lei de Bragg mostra que uma interação construtiva em um comprimento de onda λ e um ângulo de incidência θ só pode ser obtida a uma distância interatômica d específica. Calculando-se essa distância, é possível determinar a estrutura cristalina da amostra. Os planos que passam pelo retículo cristalino são identificados pelos índices de Miller (h , k , l), determinados pela posição em que o plano intercepta os eixos da cela unitária. Para cada família de planos (h , k , l), uma parte da amostra satisfaz a condição da Lei de Bragg, e a identificação das fases presentes na amostra é feita a partir da comparação entre o padrão de difração obtido com um padrão de referência presente em um banco de dados (LENG, 2013).

O equipamento consiste em um feixe de incidência de raios X fixo, com as amostras rotacionando na faixa de ângulos θ . O detector rotaciona ao redor do mesmo eixo das amostras, porém com um ângulo de 2θ . A técnica de difração de raios X (DRX) é aplicável a sólidos cristalinos e para sólidos não-cristalinos, não fornece informações substanciais (LENG, 2013).

Realizou-se a difração de raios X com o objetivo de avaliar a cristalinidade do suporte Nb_2O_5 calcinado a diferentes temperaturas. Desejou-se encontrar a temperatura máxima de calcinação do material que promovesse um tratamento térmico satisfatório, sem perda excessiva de área superficial. A análise foi realizada no LRAC, utilizando-se um equipamento da Marca Phillips Analytical X Ray (modelo X'Pert-MPD). As condições aplicadas foram: faixa 2θ aplicada de 20° a 80° , passo $0,02^\circ$, voltagem 40 kV, corrente 40 mA, velocidade de varredura $0,04^\circ/\text{s}$ e tempo 0,5 s/ passo.

Os catalisadores sintetizados também foram submetidos a análises de DRX, sob condições similares às descritas anteriormente. As análises tiveram como objetivo avaliar o efeito da impregnação e redução sobre a cristalinidade do suporte, bem como calcular o tamanho médio do cristalito metálico (t) através da Equação de Scherer (Equação 7). O parâmetro β corresponde à largura do pico no difratograma à meia altura, expressa em radianos. Para cristalitos redondos, a constante característica K é tomada como 0,9 (ERTL et al., 2008).

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

4.2.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X consiste em incidir um feixe de raios X na amostra com o intuito de ejetar elétrons presentes nas camadas superficiais do átomo. Um fóton de raio X incidente na amostra possui energia suficiente ($E = h\nu$) para ejetar elétrons da camada k , com energia cinética E_k . A partir dos valores de $h\nu$ e E_k , calcula-se a energia de ligação do fotoelétron do átomo (E_B) de acordo com a Equação 8.

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi \quad (8)$$

O parâmetro Φ representa a energia requerida para um elétron escapar da superfície de um material, e depende da natureza do material e do espectrômetro utilizado. A energia E_B

possui valores característicos para cada tipo de material, sendo possível identificar a composição química da superfície. Além da natureza do composto, é possível identificar o nível de oxidação das espécies presentes na superfície, pois diferentes estados de oxidação da matéria provocam a excitação de elétrons a diferentes energias de ligação. Os resultados experimentais obtidos devem ser confrontados com um banco de dados, contendo as energias de ligação padrão específicas para centenas de espécies químicas (LENG, 2013).

Para avaliar quimicamente a superfície dos catalisadores preparados, identificando a natureza das espécies presentes, foi utilizada a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Em posse dos resultados de XPS e MEV/EDS, foi possível verificar se o metal foi adsorvido na superfície do suporte, como desejado. As análises de XPS foram conduzidas pelo Laboratório de Física de Superfícies, no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, sob supervisão do Prof. Dr. Richard Landers. Foi utilizado um analisador esférico VSWHA-100 com ânodo de alumínio ($\text{Al K}\alpha$, $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). A pressão aplicada nas análises foi inferior a $2 \times 10^{-12} \text{ MPa}$. Para corrigir as energias de ligação, a linha C1s com energia de ligação de 284,6 eV foi utilizada como referência.

4.2.6. Redução à temperatura programada (TPR)

Técnicas de temperatura programada consistem na exposição de um precursor a uma corrente gasosa reativa, enquanto se eleva a temperatura de maneira uniforme. Dentre as técnicas de temperatura programada, destacam-se: redução à temperatura programada (TPR), que utiliza H_2 como agente redutor para a caracterização de catalisadores metálicos; oxidação à temperatura programada (TPO), na qual O_2 é utilizado como agente oxidante para caracterização de coque depositado na superfície catalítica; dessorção à temperatura programada (TPD), que consiste na adsorção e dessorção de moléculas para caracterização de sítios ácidos, básicos e metálicos; e reação superficial à temperatura programada (TPSR), na qual reações químicas são conduzidas ao mesmo tempo em que se aumenta gradativamente a temperatura (ERTL et al., 2008; FLORES, 2018).

Os resultados do TPR baseiam-se em medidas da condutividade térmica do gás redutor (H_2 dissolvido em gás inerte) em função da temperatura. A condutividade térmica do gás decresce com o consumo de H_2 , registrando um pico no instante em que a redução é finalizada. A posição dos picos é determinada pela natureza química do composto redutível e a área do pico está relacionada à quantidade de gás redutor consumido. Dessa forma, é possível identificar a temperatura em que a redução do material atinge seu ponto máximo, bem como a

quantidade de H_2 necessária para a redução. Condições experimentais como a vazão de gás redutor e a taxa de aumento da temperatura são fundamentais para a qualidade da análise e devem ser cuidadosamente escolhidas (FLORES, 2018).

A redução à temperatura programada pode trazer informações importantes sobre a síntese de catalisadores metálicos. Caso as espécies oxidadas não tenham sido completamente reduzidas, são verificados picos de redução no TPR correspondente. Sendo assim, os catalisadores deste trabalho foram submetidos à redução à temperatura programada (TPR), para verificação do grau de redução obtido. As análises de TPR foram feitas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2910, em parceria com a empresa Clariant (SP). A Tabela 4 reúne as condições experimentais utilizadas.

Tabela 4 - Condições experimentais da análise de TPR

Característica	Condição
Gás redutor	Mistura de 10% H_2 em Ar
Fluxo de gás redutor	60 mL/min
Faixa de temperatura	25 a 300°C (metais nobres) 25 a 800°C (metais básicos)
Taxa de aquecimento	10°C/min
Massa de catalisador	50 mg

Fonte: adaptado de NASCIMENTO (2018).

4.2.7. Dessorção de NH_3 à temperatura programada (TPD- NH_3)

A análise de TPD- NH_3 possui quatro etapas principais. A primeira etapa é o pré-tratamento da amostra com fluxo de gás inerte (He, por exemplo) a alta temperatura. A segunda etapa é a adsorção de NH_3 , que pode ser administrado sob a forma de mistura gasosa com o gás inerte. A terceira etapa é a retirada do excesso de NH_3 , utilizando-se um fluxo de gás inerte a uma temperatura mais baixa. A quarta etapa é a dessorção do NH_3 , com aplicação de uma rampa de aquecimento linear. A quantidade de gás dessorvido pode ser medida através de um detector de condutividade térmica, um cromatógrafo a gás ou um espectrômetro de massas acoplado (ELEY; PINES; WEISZ, 1967; ERTL et al., 2008).

A taxa de dessorção do gás aumenta, alcançando um valor máximo a uma determinada temperatura, e depois diminui até zero quando a superfície está livre do adsorvente. A área da curva obtida (quantidade de gás dessorvido em função da temperatura) fornece a quantidade total de gás adsorvido. No caso da amônia, uma base, a quantidade de gás dessorvido

relaciona-se à quantidade de sítios ácidos de Brønsted e Lewis presentes no composto, nos quais a amônia adsorveu (ERTL et al., 2008). É possível classificar a força dos sítios em função da temperatura de dessorção da amônia. A seguinte classificação foi recomendada por BERTEAU e DELMON (1989): temperaturas entre 0 e 200°C indicam a presença de sítios ácidos fracos; temperaturas entre 200 e 400°C indicam a presença de sítios ácidos de força intermediária; e temperaturas acima de 400°C indicam a presença de sítios ácidos fortes.

O suporte e os catalisadores foram caracterizados por TPD-NH₃ para avaliação de sua acidez. As análises de TPD-NH₃ foram realizadas no Laboratório para Estudos de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC), na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, sob supervisão do Prof. Dr. Gustavo Paim Valença. Similar às análises de TPR, estas também foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2910. A amostra foi carregada em um tubo de quartzo tipo U e foi aquecida a 250°C sob atmosfera de He (10°C/min). Em seguida, a amostra foi resfriada até 50°C e iniciou-se a aplicação do fluxo de NH₃. Sequencialmente, um fluxo de He foi administrado por 30 min, para remover a amônia fisicamente absorvida. Finalmente, a amostra foi aquecida a 500°C sob fluxo de He (10°C/min).

4.3. TESTES CATALÍTICOS

4.3.1. Condições reacionais

Os catalisadores preparados foram empregados na reação em fase líquida sob pressão de H₂ em um reator Parr do tipo *slurry*, com capacidade de 300 mL. Avaliou-se o desempenho do catalisador sobre a conversão de furfural e a seletividade ao álcool furfurílico, bem como a outros compostos obtidos.

Inicialmente, o catalisador, o solvente (2-propanol) e o padrão interno para quantificação cromatográfica (heptano) foram adicionados ao reator. O furfural foi adicionado a uma ampola acima do reator e conectada a ele. O reator foi hermeticamente fechado e purgado com N₂ três vezes, com pressões de 0,5 a 1,0 MPa. Em seguida, novas purgas foram efetuadas com H₂ a 2,0 MPa, por mais três vezes. Uma vez finalizado o procedimento de purga, o reator foi pressurizado até 2,5 MPa de H₂ e, após a certificação de que não havia vazamentos, a temperatura foi ajustada para 150°C, com agitação de 1000 rpm.

Após a estabilização das condições reacionais, a pressão de H₂ foi elevada para 5,0 MPa (pressão de reação) e a válvula que conecta a ampola ao reator foi aberta, permitindo que o furfural fosse adicionado ao meio reacional. Esse instante foi considerado o início da

reação e a partir dele iniciou-se a coleta de alíquotas. Por meio de uma válvula de amostragem, foram retiradas alíquotas nos instantes 30, 45, 60, 120, 180, 240 e 300 min. Até que fosse estabelecido um regime eficiente de agitação no reator, verificado em 30 min, não foi possível a retirada de alíquotas para quantificação.

Nesta pesquisa, a agitação do reator foi ajustada para 1000 rpm e todos os materiais foram macerados até a formação de um pó fino. Trabalhos prévios sugerem que essas condições garantem o estabelecimento do regime cinético para a hidrogenação de furfural em fase líquida (ROJAS et al., 2008; VAIDYA; MAHAJANI, 2003).

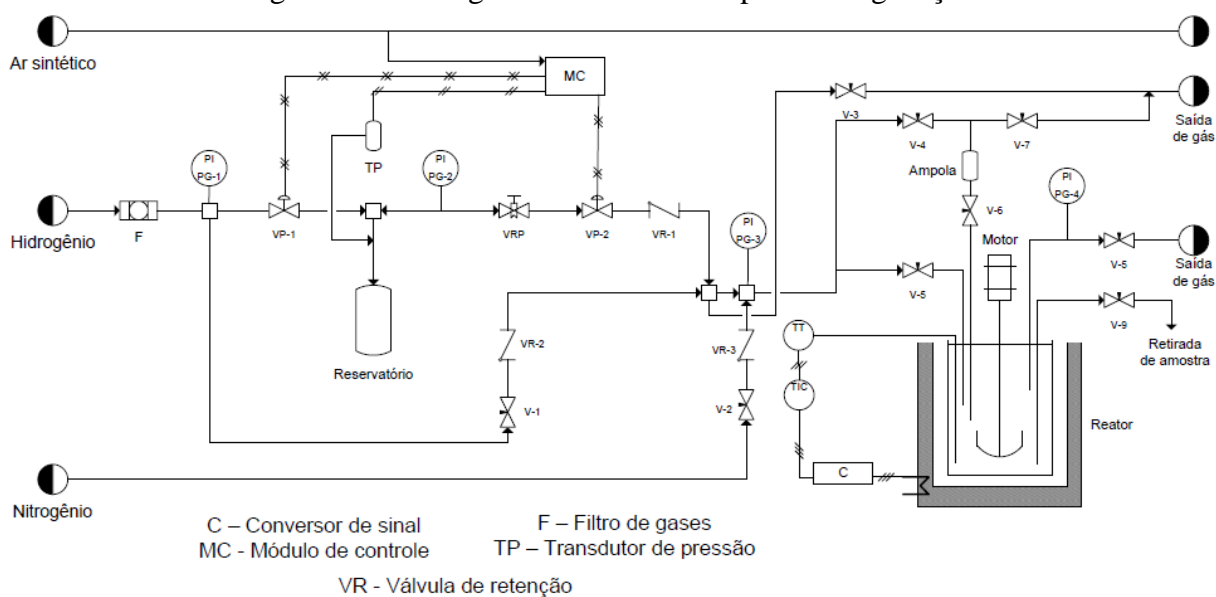
A Tabela 5 resume as condições reacionais utilizadas, adaptadas com base nos estudos de NASCIMENTO (2018). A Figura 17 apresenta a montagem experimental.

Tabela 5 - Condições reacionais a serem utilizadas

Condição	Variável
Furfural	8,7 g
2-propanol	38,9 g
Heptano	2,1 g
Razão catalisador/furfural (m/m)	0,0345
Taxa de agitação	1000 rpm
Pressão de H ₂	5,0 MPa
Temperatura de reação	150°C
Tempo de reação	5 h

Fonte: adaptado de NASCIMENTO (2018).

Figura 17 - Fluxograma do reator Parr para hidrogenação.



Fonte: SUPPINO, 2010. Reproduzida com permissão.

O solvente utilizado foi o 2-propanol, composto resultante de processos renováveis, reforçando o viés ambiental deste trabalho. Ele pode ser produzido pela reação de hidrogenólise do glicerol, subproduto da produção de biodiesel (BHANUCHANDER et al., 2017). Além disso, o 2-propanol é capaz de formar ligações de H com os grupos carbônicos presentes no anel aromático do furfural, restringindo a ocorrência de reações paralelas (HU et al., 2014).

4.3.2. Quantificação dos compostos via cromatografia a gás (CG)

As alíquotas retiradas durante a reação foram quantificadas via cromatografia a gás (CG), para cálculo das concentrações de reagente e produtos. A técnica consiste na vaporização das amostras, seguida da etapa de eluição na coluna cromatográfica. Inicialmente, construiu-se uma curva de calibração com o padrão interno (heptano), em concentrações conhecidas. A injeção de alíquotas em triplicata sugere um desvio padrão inferior a 5%, com relação à média dos valores calculados para a razão área do pico/área do heptano.

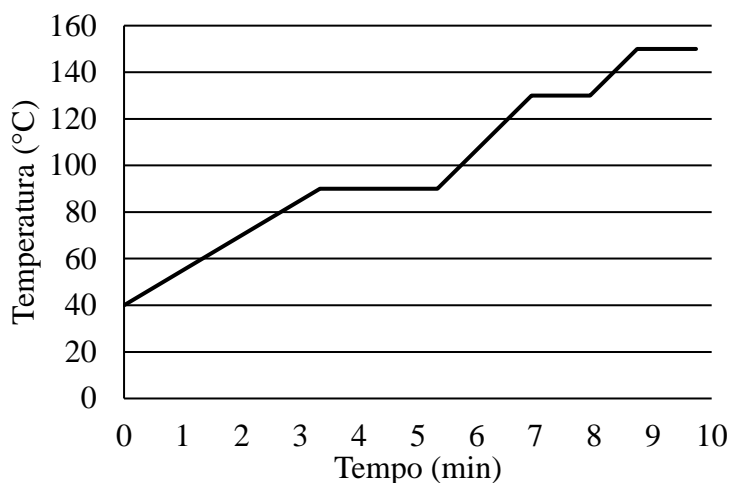
A coluna cromatográfica utilizada foi a coluna capilar modelo OV-5, com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano, de 30 metros de comprimento e 25 mm de diâmetro interno. O cromatógrafo utilizado é do modelo HP-5890 series II, com um detector de ionização de chama (FID). A Tabela 6 contém as condições de análise cromatográfica utilizadas e a Figura 18 mostra graficamente a rampa de aquecimento do forno.

Tabela 6 - Condições de análise cromatográfica

Parâmetros	Condição
Temperatura do vaporizador	250°C
Temperatura do detector	300°C
Volume de amostra injetado	0,2 µL
Pressão na coluna	0,1 MPa
Vazões utilizadas	Hélio (gás de arraste): 1 mL/min
	Vazão de split: 6,43 mL/min
	Vazão de septo: 2,83 mL/min
Rampa de aquecimento	40-90°C (15°C/min)
	90°C (2 min)
	90-130°C (25°C/min)
	130°C (1 min)
	130°C-150°C (25°C/min)
	150°C (1 min)

Fonte: autoria própria.

Figura 18 - Gráfico representativo da rampa de aquecimento do forno.



Fonte: autoria própria.

A taxa inicial da reação diz respeito ao consumo de reagente no início da reação. Para cada reação química foi calculada a taxa inicial de reação, a partir dos valores de taxa instantânea obtidos para cada ponto experimental, de acordo com as concentrações de furfural quantificadas por cromatografia a gás. Realizou-se um ajuste linear das taxas instantâneas nos instantes iniciais, sendo o coeficiente angular da reta igual à taxa inicial de reação.

Conhecendo-se as concentrações no reator em diversos instantes, foi possível calcular os valores de conversão, rendimento e seletividade. Nas próximas equações, $C_{furf,0}$ é a concentração inicial de furfural, C_{furf} é a concentração de furfural em um dado instante e $\Delta C_{produto}$ é a quantidade de produto formado em um dado instante, desde o instante inicial.

A conversão de furfural (X) indica a quantidade de furfural que reagiu em um certo intervalo de tempo, expressa pela Equação 9.

$$X = \frac{\text{mols de furfural que reagem}}{\text{mols de furfural inicial}} = \frac{C_{furf,0} - C_{furf}}{C_{furf,0}} \quad (9)$$

A seletividade a um determinado produto (S) diz respeito à quantidade de furfural que efetivamente se transformou nesse produto, e pode ser expressa pela Equação 10.

$$S = \frac{\text{mols de produto formado}}{\text{mols de furfural que reagem}} = \frac{\Delta C_{produto}}{C_{furf,0} - C_{furf}} \quad (10)$$

O rendimento de um determinado produto (R) é dado pela razão entre a quantidade formada desse produto e a quantidade de reagente inicial, como indica a Equação 11.

$$R = \frac{\text{mols de produto formado}}{\text{mols de furfural inicial}} = \frac{\Delta C_{\text{produto}}}{C_{\text{furf},0}} \quad (11)$$

Dessa forma, utilizando-se as definições descritas, é possível relacionar conversão, rendimento e seletividade em uma expressão matemática, presente na Equação 12.

$$R = S \cdot X \quad (12)$$

4.3.3. Identificação de subprodutos por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS)

A partir das análises de cromatografia a gás, foi observada a presença de picos de área considerável, referentes a um subproduto cuja identificação não foi possível, considerando-se os padrões disponíveis para calibração. Com o intuito de identificar esse subproduto, foram conduzidas análises de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS).

A técnica de CG-MS consiste em acoplar um espectrômetro de massas na saída do cromatógrafo a gás, permitindo uma quantificação mais precisa das substâncias presentes em meio reacional. Do mesmo modo que na cromatografia a gás convencional, propriedades físico-químicas como ponto de ebulição e polaridade determinam o tempo que cada composto permanece em interação com a coluna. Cada composto possui um tempo de retenção distinto e percorre o espectrômetro de massas separadamente (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

O efluente da coluna cromatográfica passa por uma câmara de ionização, onde é bombardeado por elétrons, fragmentando e ionizando os compostos. A seguir, o espectrômetro separa e identifica as substâncias com base na razão massa/carga adquirida por cada uma delas. A identificação dos compostos é realizada com o auxílio de um banco de dados, contendo espectros relativos a centenas de produtos. Os resultados de espectrometria de massas são geralmente apresentados como um gráfico de intensidade relativa dos picos em função de sua razão massa/carga, ou do tempo de análise correspondente. Ao pico maior, denominado pico base, atribui-se um valor de 100, e as alturas dos picos remanescentes são calculadas como sendo porcentagens da altura do pico base (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

As condições da análise de CG-MS foram as mesmas empregadas nas análises de CG, descritas na Tabela 6. O modelo da coluna cromatográfica utilizada é o NST-05, com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano, similar ao modelo OV-5. O filamento do espectrômetro de massas foi ligado em 5,5 min, após a eluição do solvente. Foram analisadas alíquotas referentes às reações com o suporte e todos os catalisadores metálicos, retiradas no instante final de reação (5 h). As análises de CG-MS foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA), na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, sob supervisão do Prof. Dr. Edson Tomaz.

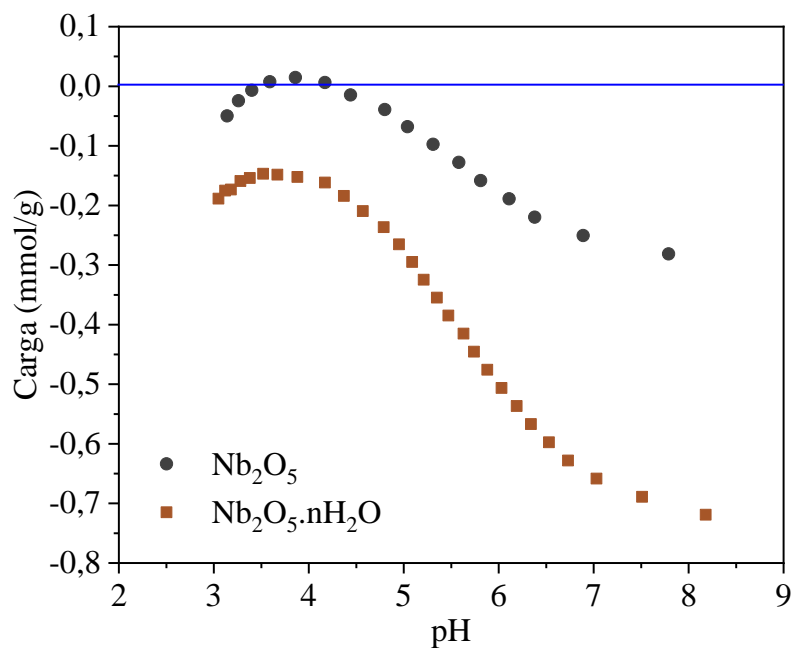
5. RESULTADOS

5.1. ANÁLISES PRELIMINARES PARA ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

5.1.1. Titulação potenciométrica

Na Figura 19 estão apresentadas as curvas de titulação potenciométrica do precursor $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e do Nb_2O_5 obtido a partir da calcinação do precursor à temperatura de 400°C .

Figura 19 - Resultados de titulação potenciométrica para o precursor $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e para o suporte Nb_2O_5 obtido a partir da calcinação a 400°C .



Fonte: autoria própria.

O ácido nióbbico apresenta carga negativa ao longo da ampla faixa de pH avaliada. Tal comportamento pode ser atribuído à intensa acidez do composto, que contém sítios ácidos de Brönsted e Lewis. Após o pré-tratamento térmico por meio da calcinação a 400°C , obteve-se o Nb_2O_5 a ser utilizado como suporte catalítico. Esse suporte apresentou carga negativa ao longo de uma extensa faixa de pH, porém entre pH 3,5 e 4,2 adquiriu carga positiva. Portanto, os resultados obtidos mostraram a presença de uma faixa de pH indesejada para o procedimento de impregnação, por volta de pH 4. Para garantir que o suporte apresentasse carga negativa,

atraindo cátions metálicos e favorecendo sua adsorção em superfície, o pH da impregnação úmida foi ajustado para 7.

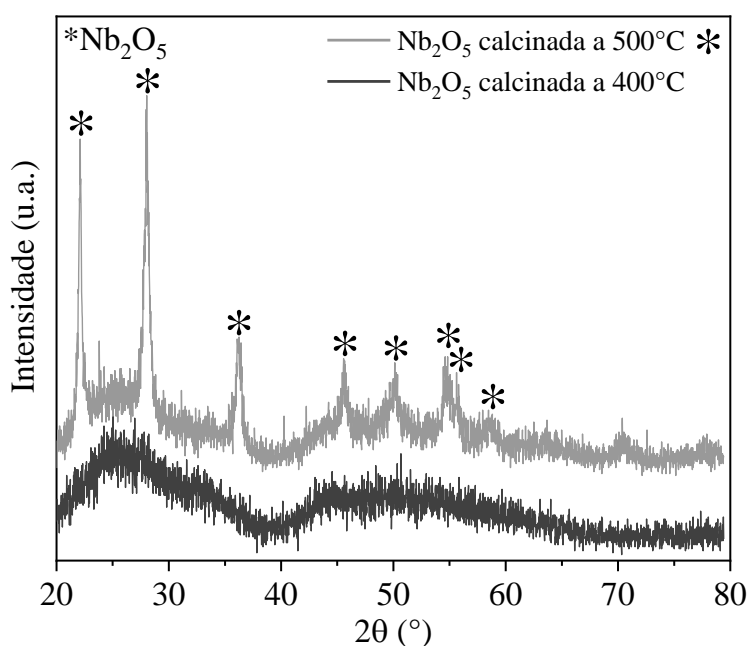
A acidez da nióbia tende a diminuir em altas temperaturas de pré-tratamento, e a nióbia torna-se praticamente neutra acima de 500°C (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983). Conhecendo-se o comportamento dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis com a temperatura, representado nos gráficos da Figura 13, é provável que a acidez do Nb₂O₅ seja um reflexo da presença de sítios ácidos de Lewis remanescentes em sua estrutura, após a calcinação realizada a 400°C.

KOSMULSKI (2016) traz um compilado dos pontos isoelétricos de vários óxidos e hidróxidos, incluindo o Nb₂O₅. Segundo o autor, o ponto isoelétrico do Nb₂O₅ encontra-se na faixa de pH 3,5-5, sendo que o óxido produzido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) apresentou seu ponto isoelétrico em pH 4. Os experimentos deste trabalho comprovam a presença do ponto isoelétrico em pH 4,2, porém em pH inferior a 3,5 verifica-se novamente uma carga residual negativa, consequência provável da alta acidez do material.

5.1.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 20 contém os difratogramas das amostras de ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O) calcinadas a 400°C e 500°C.

Figura 20 - Difratogramas das amostras de Nb₂O₅.nH₂O calcinadas a 400°C e 500°C.



Fonte: autoria própria.

As análises foram realizadas com o intuito de verificar a mudança estrutural do suporte em diferentes temperaturas, visto que o Nb_2O_5 tipicamente apresenta polimorfismo, modificando sua estrutura conforme a temperatura a que é submetido.

Observando os resultados de DRX, verifica-se que a nióbia calcinada a 400°C não apresenta sinais de cristalinidade, o que pode ser inferido pelo formato largo dos picos. Trata-se, portanto, de um sólido não-cristalino. Já a nióbia calcinada a 500°C apresenta picos mais finos em ângulos 2θ específicos, um indicativo de que apresenta cristalinidade, ainda que baixa. Esse material se apresenta na fase TT, como indicam os picos representados pelos asteriscos (JCPDS 00-028-0317). O pico de maior intensidade, identificado em $2\theta = 28,6^\circ$, tem índices de Miller $(h, k, l) = (1, 0, 0)$.

Esse resultado também está de acordo com os estudos de ESTRADA et al. (2012). Os autores utilizaram catalisadores de $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ para a produção de sartanas via reações de Suzuki. Ácido nióbico (HY-340) foi submetido à calcinação a 500°C para obtenção do suporte Nb_2O_5 , e o catalisador 1 wt% $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi preparado via impregnação úmida. Os compostos HY-340, Nb_2O_5 e $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram submetidos à difração de raios X (DRX) para identificação de sua estrutura cristalina. Enquanto o ácido nióbico foi considerado não-cristalino, o suporte calcinado apresentou estrutura hexagonal, correspondente à fase cristalina TT (JCPDS 00-028-0317), também observada no difratograma correspondente ao catalisador suportado.

Com o aumento da temperatura de calcinação, invariavelmente se terá uma transição cristalina da nióbia, acarretando em diminuição na área superficial específica. Assim, a temperatura de calcinação do suporte, bem como a temperatura de redução dos catalisadores constituídos por metais básicos, foi estabelecida em 400°C . Buscou-se evitar a cristalização e a perda de área superficial específica, assim como inibir fenômenos *SMSI* entre a nióbia e esses metais, o que poderia interferir na atividade catalítica.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

5.2.1. Composição elementar do suporte e dos catalisadores

Na Tabela 7, são apresentados os resultados de teor mássico do metal (Ni, Cu, Pd ou Ru), Nb e O, além da razão mássica Nb/O referente ao suporte e aos catalisadores reduzidos, a partir das análises de EDS. A técnica de EDS consiste em incidir raios X em uma pequena parcela da amostra, portanto é possível que o metal se encontre mais ou menos aglomerado em

regiões não atingidas pelo raio X. Assim, a técnica deve ser considerada como semiquantitativa e resultados absolutos podem carregar erros, sendo mais adequado realizar comparativos.

Tabela 7 - Teores mássicos (metal, Nb e O) e valores para a razão Nb/O, fornecidos por EDS

Material	% metal (Ni, Cu, Pd e Ru)	% Nb	% O	Nb/O (m/m)
Nb ₂ O ₅	-	59,9	40,1	1,5
5% Ni/Nb ₂ O ₅	4,8	60,7	34,5	1,8
10% Ni/Nb ₂ O ₅	9,9	51,0	39,1	1,3
15% Ni/Nb ₂ O ₅	14,1	53,6	32,3	1,7
20% Ni/Nb ₂ O ₅	22,6	50,9	26,6	1,9
20% Cu/Nb ₂ O ₅	19,4	49,6	30,7	1,6
5% Pd/Nb ₂ O ₅	2,7	58,1	39,3	1,5
5% Ru/Nb ₂ O ₅	5,1	55,7	39,2	1,4

Fonte: autoria própria.

De todo modo, pode-se considerar que os catalisadores de Ni, Cu e Ru apresentaram teores metálicos suficientemente próximos ao esperado. Entretanto, o teor metálico observado para o catalisador de Pd é consideravelmente inferior ao pretendido, com um erro relativo de 46%.

Pelo fato de o PdCl₂ ser insolúvel em água, fez-se necessário uma etapa de dissolução desse precursor em água régia, antes da impregnação úmida. Em seguida, a solução foi evaporada sob agitação e o precursor metálico, em solução aquosa, pôde ser adicionado à suspensão do suporte. Trata-se de um procedimento suscetível a perdas: uma parte do precursor pode ser respingado durante a etapa de evaporação, e pode haver perdas durante as etapas de transferência para a bureta onde será adicionada a solução metálica. As demais etapas da síntese catalítica são similares para todos os sólidos, e como o catalisador de Pd foi o único a apresentar um teor metálico abaixo do esperado, é coerente considerar que o procedimento de dissolução do PdCl₂ em água régia pode ter contribuído para esse resultado. Comparações entre as técnicas de EDS e XPS também podem trazer explicações pertinentes, e isso será tratado em mais detalhes no final da seção 5.2.3.

Todos os precursores metálicos utilizados foram cloretos, e após a impregnação foi realizada uma lavagem dos sólidos com água deionizada para a retirada de possíveis resíduos de cloro que estivessem ainda presentes. Os resultados de EDS acusaram a presença de cloro apenas no catalisador de Cu, porém com porcentagem mássica inferior a 0,5%. Assim, pode-se

afirmar que a lavagem dos sólidos foi eficiente na retirada de Cl, impedindo a contaminação dos sólidos sintetizados.

Comparando-se as razões mássicas Nb/O, obtidas por EDS, com o valor esperado para o Nb₂O₅ (Nb/O = 2,3), nota-se um aumento da quantidade de O. Com relação ao suporte, uma parcela de água de cristalização presente na estrutura molecular do Nb₂O₅.nH₂O pode ter permanecido no composto mesmo após a calcinação. Provavelmente é necessária uma alta temperatura para a retirada das moléculas de água que constituem a estrutura cristalina do suporte, visto que elas interagem com as moléculas de Nb e O presentes no retículo cristalino. Além disso, pode ter ocorrido uma absorção de água pelo material após a etapa de calcinação, embora essa seja uma hipótese de baixa probabilidade. Ambas as situações podem explicar o aumento do oxigênio identificado.

No caso dos catalisadores, espécies metálicas sob a forma de óxidos e hidróxidos (não completamente reduzidas) podem contribuir para o aumento do oxigênio detectado, sendo essa uma hipótese plausível e passível de confirmação pelas análises de TPR e XPS. Entretanto, os resultados dessas análises, que serão mostrados em seção posterior, sugerem um alto grau de redução para maioria dos catalisadores. Nesse caso, as espécies não reduzidas provavelmente representaram um impacto pequeno no aumento do oxigênio detectado. Mais uma vez, deve-se ter em mente que a técnica de EDS fornece resultados semiquantitativos, com um alto grau de erro associado. Assim, os desvios observados também podem ser atribuídos à técnica utilizada.

5.2.2. Características texturais e estruturais dos sólidos sintetizados

A Tabela 8 contém os resultados fornecidos pelas análises de fisissorção de N₂ para o suporte Nb₂O₅ e para os catalisadores reduzidos de Ni, Cu, Pd e Ru. A área superficial específica foi determinada pelo modelo BET, e o modelo BJH foi utilizado para determinar o volume total de poros e o diâmetro médio dos poros.

A área superficial específica do Nb₂O₅ foi de 126 m²/g, suficientemente alta para sua aplicação como suporte catalítico. Segundo FLORENTINO et al. (1992), o ácido nióbbico apresenta área superficial específica próxima de 160 m²/g, enquanto o Nb₂O₅ obtido pela calcinação de ácido nióbbico a 500°C apresenta drástica redução em sua área superficial, permanecendo com cerca de apenas 40 m²/g. Dessa forma, verificou-se que, mesmo sendo submetido a uma alta temperatura de calcinação (400°C), o suporte manteve sua área superficial específica em um patamar adequado. A diminuição pode ser possivelmente atribuída ao colapso

de alguns poros após a dessorção da água. Ainda assim, a temperatura de calcinação mostrou-se satisfatória para a preparação do suporte do ponto de vista de área superficial.

Tabela 8 - Características texturais do suporte e dos catalisadores sintetizados, obtidas a partir das análises de fisissorção de N₂ a -196°C (BET e BJH)

Material	Área superficial específica (m²/g)	Volume total dos poros (cm³/g)	Diâmetro médio dos poros (Å)
Nb ₂ O ₅	126	0,18	57
5% Ni/Nb ₂ O ₅	111	0,19	67
10% Ni/Nb ₂ O ₅	104	0,18	70
15% Ni/Nb ₂ O ₅	89	0,17	75
20% Ni/Nb ₂ O ₅	87	0,16	73
20% Cu/Nb ₂ O ₅	50	0,12	99
5% Pd/Nb ₂ O ₅	122	0,17	54
5% Ru/Nb ₂ O ₅	128	0,16	50

Fonte: autoria própria.

Todos os sólidos apresentaram área superficial específica superior a 80 m²/g, exceto o Cu/Nb₂O₅. Para esse sólido, a redução na área superficial específica foi próxima de 60%, com relação ao suporte. Além disso, foi único material que apresentou redução significativa no volume total de poros, combinado ao maior aumento do diâmetro médio dos poros. Sendo assim, é possível postular a hipótese de que a redução de área observada foi causada por um forte bloqueio dos poros após a impregnação úmida.

Com relação aos catalisadores de Ni, observou-se uma redução gradativa na área superficial específica dos materiais com o aumento do teor de Ni empregado. Assim, o sólido contendo 20% de Ni apresentou a maior redução de área com relação ao suporte, próxima de 30%. Além disso, os resultados de BJH demonstram, de modo geral, um aumento do diâmetro médio dos poros quanto maior o teor metálico do catalisador. Tais fatos sugerem a ocorrência de um bloqueio parcial dos poros do suporte à medida que se aumenta a quantidade de Ni impregnada. Ainda assim, é possível afirmar que os procedimentos de impregnação úmida e redução não induziram mudanças significativas sobre as características texturais do suporte.

Os catalisadores contendo metais nobres (Pd e Ru) apresentaram área superficial específica próxima à do suporte. É razoável considerar que o baixo teor metálico impregnado pode ter contribuído para esse resultado. Além disso, a técnica de redução empregada pode ter influenciado diretamente nas características texturais desses sólidos. Enquanto os catalisadores

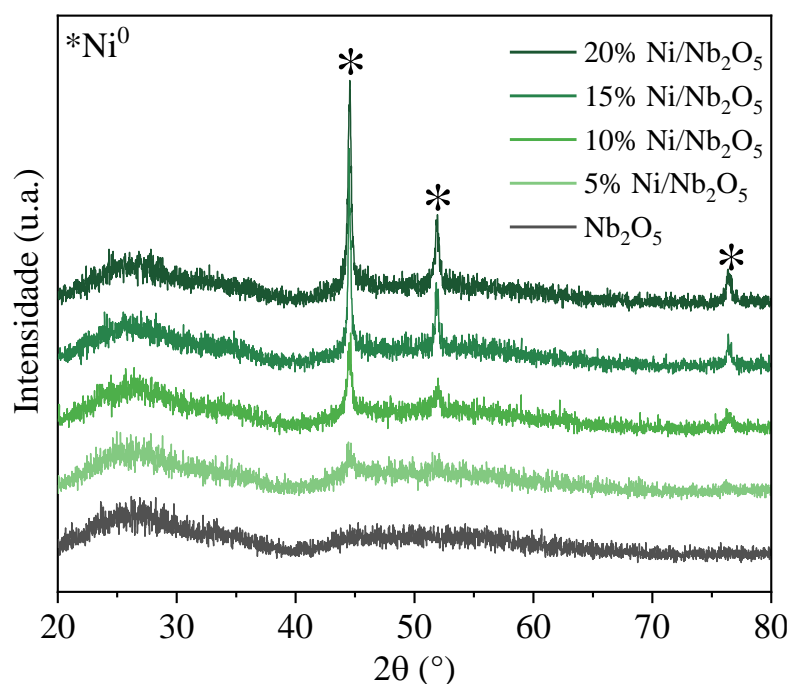
de metais básicos foram reduzidos por fluxo de H_2 a $400^\circ C$, os catalisadores de metais nobres foram reduzidos através da adição de formaldeído a $80^\circ C$, em etapa imediatamente posterior à impregnação úmida. Os resultados encontrados sugerem que a redução em condições mais brandas foi mais satisfatória do ponto de vista de área superficial.

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os difratogramas obtidos através da análise de DRX para os catalisadores reduzidos. Em todas as figuras, o difratograma referente ao Nb_2O_5 está presente para comparação. A Figura 21 mostra os resultados referentes aos catalisadores de Ni/Nb_2O_5 e a Figura 22 contém o difratograma referente ao Cu/Nb_2O_5 .

Nas Figuras 21 e 22, foram identificados picos referentes ao Ni metálico (JCPDS 01-070-1849) e ao Cu metálico (JCPDS 00-004-0836). Os picos de maior intensidade referentes ao Ni^0 e ao Cu^0 , respectivamente em $2\theta = 44,5^\circ$ e $2\theta = 44,0^\circ$, possuem índices de Miller (h, k, l) = (1, 1, 1). Assim, conclui-se que ao menos uma parcela de Ni e Cu foi satisfatoriamente reduzida com o fluxo de H_2 , hipótese posteriormente confirmada pelas análises de TPR e XPS.

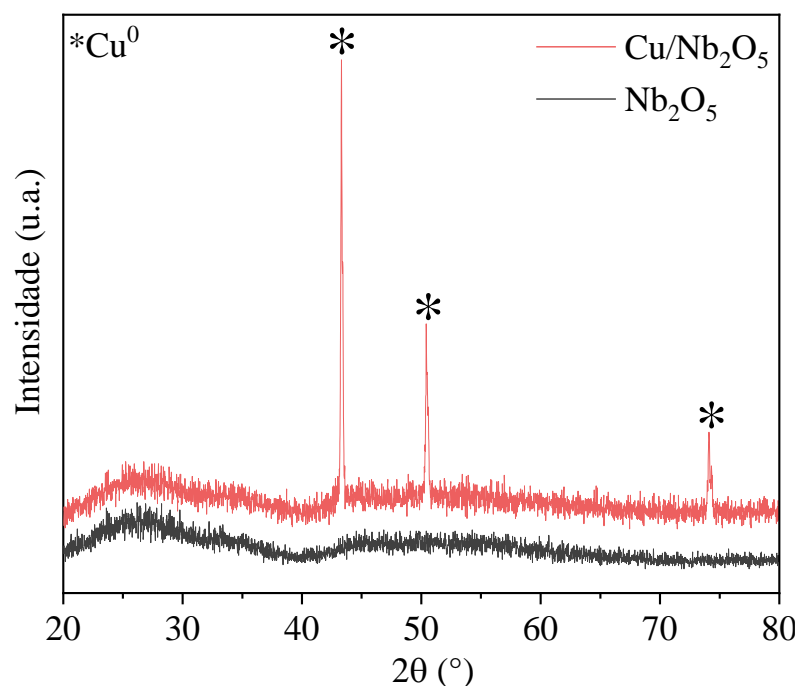
A partir da Equação de Scherrer (ERTL et al., 2008), calculou-se o tamanho médio de cristalito em cada sólido, presente na Tabela 9. Os resultados de área superficial específica e diâmetro médio dos poros também estão presentes na Tabela 9, a título de comparação.

Figura 21 - Difratogramas referentes ao suporte Nb_2O_5 e aos catalisadores contendo 5, 10, 15 e 20% Ni .



Fonte: autoria própria.

Figura 22 - Difratomogramas referentes ao suporte Nb₂O₅ e ao catalisador 20% Cu/Nb₂O₅.



Fonte: autoria própria.

Tabela 9 - Características texturais, segundo as análises de fisissorção de N₂ a -196°C, e tamanho médio de cristalito de Ni e Cu, calculado através da Equação de Scherrer

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Tamanho médio de cristalito (nm)
5% Ni/Nb ₂ O ₅	111	67	17
10% Ni/Nb ₂ O ₅	104	70	18
15% Ni/Nb ₂ O ₅	89	75	32
20% Ni/Nb ₂ O ₅	87	73	26
20% Cu/Nb ₂ O ₅	50	99	44

Fonte: autoria própria.

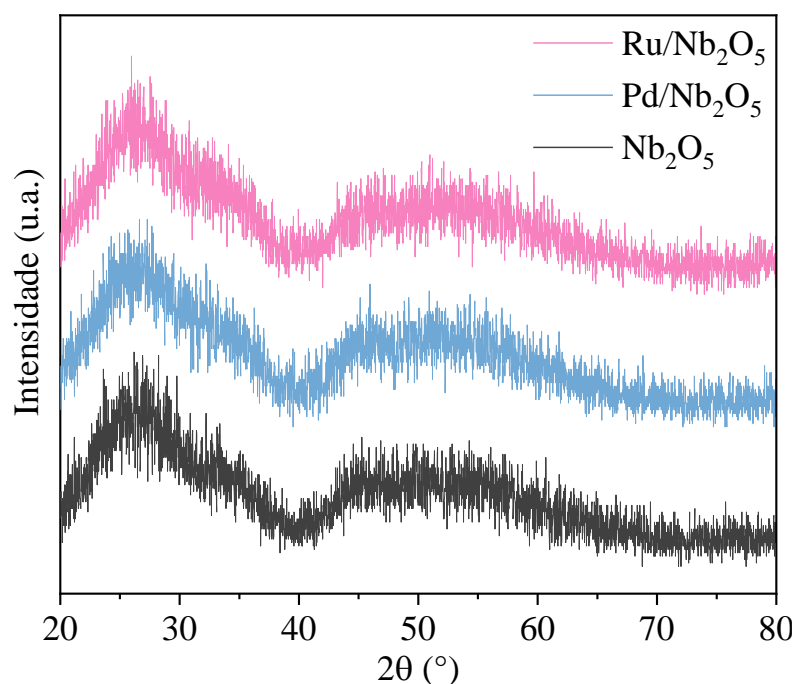
De modo geral, sólidos com maior teor de Ni apresentaram um maior tamanho médio de cristalito. Segundo a Equação de Scherrer, o tamanho médio do cristalito metálico é inversamente proporcional à largura à meia altura do pico, de modo que picos finos de alta intensidade indicam um maior tamanho médio de cristalito. Isso pode ser observado na Figura 21, na qual os picos relativos aos sólidos com maior teor de Ni apresentaram-se mais intensos e finos no difratograma. Para o metal Ni, o sólido contendo 15% Ni apresentou o maior tamanho médio de cristalito, assim como o maior diâmetro médio de poros. Dessa forma, é provável que os cristalitos maiores tenham favorecido a ocorrência de um bloqueio mais acentuado dos poros

nesse sólido, em específico. O tamanho de cristalito de Ni é um indicativo da dispersão da fase ativa na superfície do catalisador, e pode ser relacionado à atividade catalítica.

Quanto ao sólido $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$, este apresentou o maior tamanho médio de cristalito de metal, assim como o aumento mais significativo no diâmetro médio dos poros com relação ao suporte catalítico. Portanto, pode-se confirmar a hipótese de que esse material teve a maior redução no número de poros, sofrendo forte influência da presença dos cristalitos metálicos maiores. Isso se refletiu em uma expressiva queda da área superficial específica, impactando futuramente seu desempenho catalítico.

A Figura 23 traz os resultados de DRX referentes aos sólidos $\text{Pd/Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$. É possível observar que os difratogramas referentes aos catalisadores de metais básicos contêm picos correspondentes às espécies metálicas, mas os difratogramas correspondentes aos catalisadores de metais nobres não.

Figura 23 - Difratogramas referentes ao suporte Nb_2O_5 e aos catalisadores 5% $\text{Pd/Nb}_2\text{O}_5$ e 5% $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$.



Fonte: autoria própria.

A técnica de DRX possui um limite de detecção, sendo capaz de identificar espécies cristalinas acima de 1 wt% (NUNES; MAHENDRASINGAM; SURYANARAYANAN, 2005) e cristalitos com tamanho mínimo de 3 a 4 nm (MUSTARD; BARTHOLOMEW, 1981). Isto pode ser um indicativo de que os cristalitos metálicos formados ao se utilizar o método de

redução por formaldeído são muito pequenos, e seus picos correspondentes não aparecem no difratograma. De fato, segundo os preceitos da Equação de Scherrer, cristalitos pequenos são representados por picos largos, de baixa intensidade, confundindo-se facilmente ao aspecto ruidoso presente em difratogramas de sólidos não-cristalinos, como é o caso. Esse resultado está de acordo com o reportado por SUPPINO, LANDERS e COBO (2013, 2016), que identificaram partículas menores e mais dispersas quando aplicado o método de redução de metais nobres por formaldeído. Dessa forma, partículas pequenas de Pd e Ru não levaram a um bloqueio de poros significativo e, conseqüentemente, os materiais apresentaram área superficial específica similar ao suporte.

Visto que a nióbia apresenta um comportamento complexo do ponto de vista de transição cristalina, as análises de DRX permitiram a avaliação do caráter estrutural dos materiais sintetizados. Não foram observados picos indicativos de cristalinidade do suporte, em nenhum difratograma. Tal observação era esperada, pois segundo KO e WEISSMAN (1990) a fase cristalina TT começa a ser formada a partir de 400°C. Dessa forma, as temperaturas de calcinação e redução possibilitaram a obtenção de sólidos não-cristalinos, conseqüentemente preservando grande parte da área superficial específica do suporte.

5.2.3. Análise da formação das fases ativas e da natureza da superfície catalítica

As figuras a seguir contêm os perfis de TPR referentes aos quatro catalisadores de Ni/Nb₂O₅ (Figura 24), e aos catalisadores Cu/Nb₂O₅ (Figura 25), Pd/Nb₂O₅ e Ru/Nb₂O₅ (Figura 26), todos reduzidos previamente, conforme descrito na seção 4.1. A escala utilizada para o eixo referente à intensidade foi a mesma nas três figuras. A título de comparação, todas as figuras trazem o perfil de TPR referente ao suporte Nb₂O₅, que demonstra ser não-redutível. Segundo NOWAK e ZIOLEK (1999), a redução do Nb₂O₅ ocorre entre 800 e 1300°C, intervalo de temperatura superior ao testado experimentalmente.

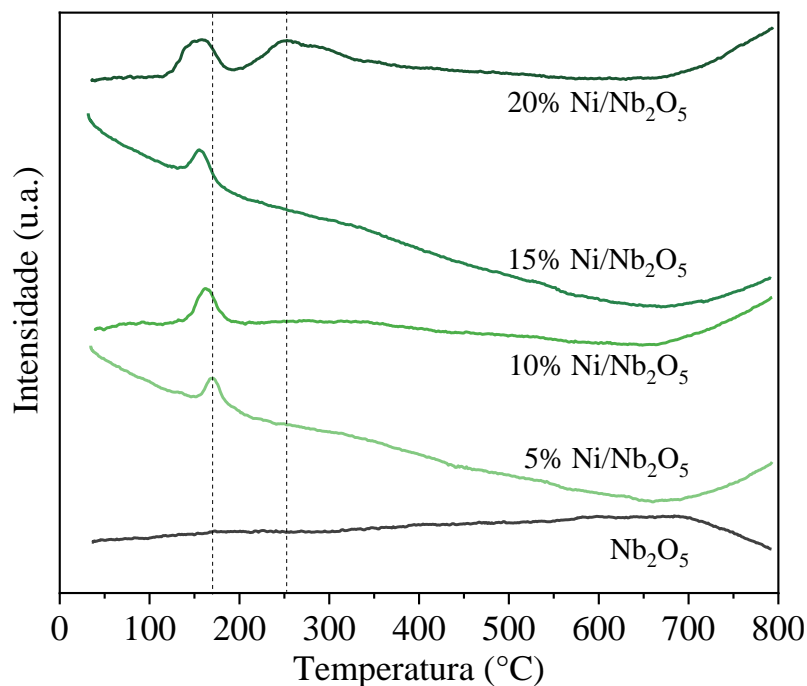
A Tabela 10 traz a temperatura de cada pico identificado nas Figuras 24, 25 e 26, bem como o consumo de H₂ correspondente a esses picos. De modo geral, pode-se concluir que todos os metais apresentaram consumo de H₂ muito baixo, exceto o sólido Ru/Nb₂O₅.

Os eventos de redução para os catalisadores de Ni foram muito similares, conforme é possível observar na Figura 24. Para todos os sólidos testados, o consumo de H₂ foi próximo de 1 µmol H₂/mg Ni.

Todos os catalisadores de Ni apresentaram um pico de redução entre 157 e 170°C. Observou-se que a temperatura relativa a esse pico foi diminuindo à medida que se aumentou

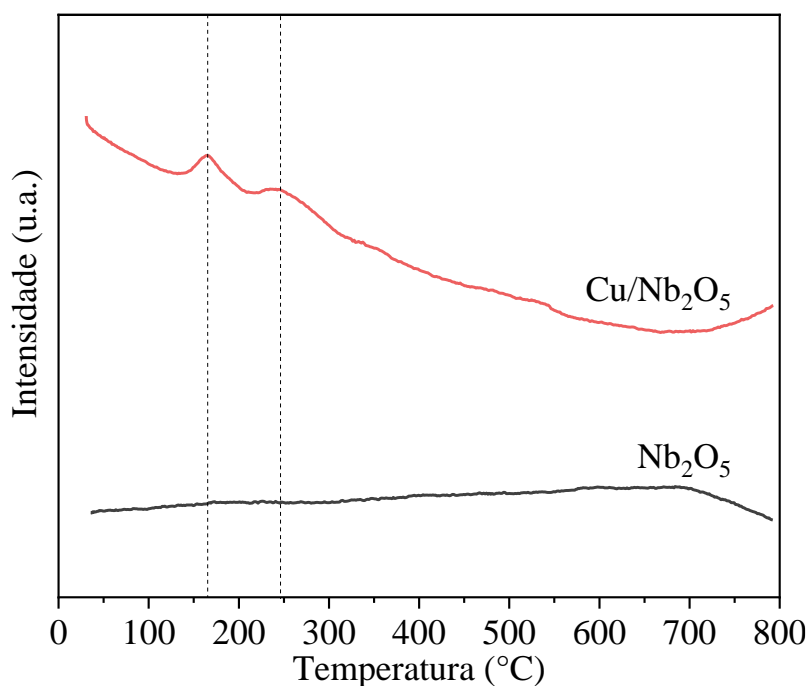
o teor de Ni. HU et al. (2019) reportaram um comportamento semelhante com catalisadores de Ni/Al₂O₃-C, para os quais a elevação do teor metálico de 15 para 25% ocasionou uma diminuição da temperatura de redução de aproximadamente 25°C.

Figura 24 - Perfis de TPR do suporte Nb₂O₅ e dos sólidos 5, 10, 15 e 20% Ni/Nb₂O₅.



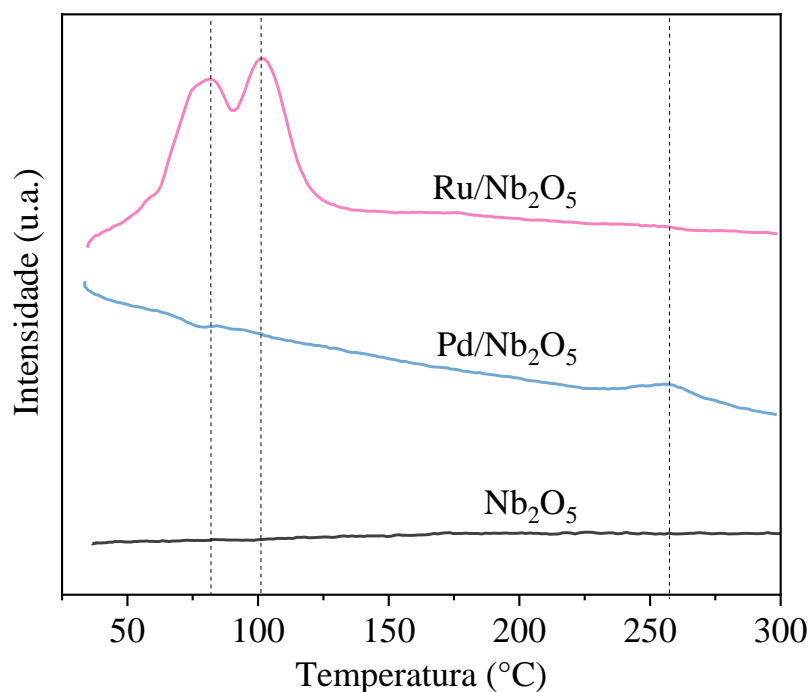
Fonte: autoria própria.

Figura 25 - Perfis de TPR do suporte Nb₂O₅ e do sólido 20% Cu/Nb₂O₅.



Fonte: autoria própria.

Figura 26 - Perfis de TPR do suporte Nb_2O_5 e dos sólidos 5% $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e 5% $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.



Fonte: autoria própria.

Tabela 10 - Temperatura e consumo de H_2 referentes aos picos identificados pelas análises de TPR dos catalisadores

Material	Temperatura dos picos (°C)	Consumo H_2 ($\mu\text{mol H}_2/\text{mg metal}$)
5% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	170	0,905
10% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	161	0,919
15% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	157	0,369
20% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	158	1,486
	252	
20% $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	166	0,550
	246	
5% $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	257	0,721
5% $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	82	12,302
	101	

Fonte: autoria própria.

Além disso, apenas o catalisador contendo 20% Ni apresentou um segundo pico em temperatura mais alta (252°C), o que sugere a presença de uma espécie mais difícil de ser reduzida. O sólido $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ também apresentou dois picos de redução, em 166°C e 246°C, com um consumo total de H_2 abaixo de 1 $\mu\text{mol H}_2/\text{mg Cu}$.

Avaliando-se o método de impregnação úmida empregado, desenvolvido por SUPPINO, LANDERS e COBO (2013, 2016), espera-se que ao final desse procedimento o metal impregnado esteja sob a forma de hidróxido. Isto se deve ao contato do precursor com a solução aquosa, ocasionando a dissociação dos íons do precursor cloreto. No entanto, para metais básicos, a etapa de ativação subsequente consiste na exposição do sólido a um fluxo de H_2 a $400^\circ C$, condição mais severa que provavelmente elimina o hidróxido presente. Em contrapartida, esses catalisadores podem sofrer fácil oxidação quando expostos em atmosfera, portanto é razoável que apresentem óxidos em sua superfície.

O catalisador de Pd apresentou um pico de redução em $257^\circ C$, e o consumo de H_2 foi abaixo de $1 \mu mol H_2/mg Pd$. Já o catalisador de Ru apresentou picos em $82^\circ C$ e $101^\circ C$, e o consumo total foi $12 \mu mol H_2/mg Ru$, valor expressivamente superior ao consumo referente aos demais catalisadores. Catalisadores de metais nobres foram reduzidos por formaldeído a $80^\circ C$ logo após a impregnação úmida, sendo essa uma condição mais branda de redução. Enquanto Pd é facilmente reduzido por formaldeído, Ru geralmente não reduz tão facilmente. Também é importante ressaltar que a adição de formaldeído foi realizada respeitando-se a estequiometria da reação de redução, e eventuais problemas na agitação podem ter dificultado a transferência de massa no sistema, impedindo a redução completa do Ru.

GANZAROLI (2014), NASCIMENTO (2018) e SILVA NETO (2019) avaliaram a eficácia do método de redução por formaldeído, em condições experimentais similares às do presente trabalho, buscando-se aplicar seus catalisadores em reações de hidrogenação.

Segundo GANZAROLI (2014), catalisadores de 5% Ru/Al_2O_3 , cuja impregnação úmida ocorreu em pH 6 (ponto isoelétrico do suporte) e pH 8, apresentaram o mesmo consumo de H_2 nas análises de TPR, igual a $12 \mu mol H_2/mg Ru$. A autora atribuiu esse consumo à redução da espécie $Ru(OH)_3$. Esse resultado é similar ao encontrado nesta pesquisa com o catalisador de Ru/Nb_2O_5 . No trabalho de NASCIMENTO (2018), para os catalisadores 5% Pd/Al_2O_3 e 5% Ru/Al_2O_3 , o consumo de H_2 encontrado no TPR foi de $1,31 \mu mol H_2/mg Pd$ e $8,66 \mu mol H_2/mg Ru$, respectivamente. Constatou-se, portanto, que o Pd foi efetivamente reduzido, sendo ínfima a presença de espécies oxidadas, enquanto o Ru não atingiu o mesmo grau de redução. Da mesma forma, SILVA NETO (2019) encontrou um consumo de $5,43 \mu mol H_2/mg Ru$ para o catalisador 5% Ru/Al_2O_3 .

Embora esses autores tenham usado condições de síntese e caracterização similares, existem diferenças em relação ao presente estudo que devem ser explicitadas. Nesses trabalhos, foi utilizado o suporte Al_2O_3 , ao invés do suporte ácido Nb_2O_5 . Além disso, na impregnação úmida, o pH do meio foi corrigido pela adição de NaOH. Essas condições experimentais foram

revistas neste trabalho, com o intuito de se evitar a contaminação dos sólidos com sódio. Assim, o pH foi ajustado com a adição de NH_4OH , até atingir o valor de 7, como descrito na seção 5.1.1. Ressalta-se ainda que, enquanto GANZAROLI (2014) trabalhou em pH máximo de 8, NASCIMENTO (2018) e SILVA NETO (2019) trabalharam em pH 10, na impregnação úmida. Assim, o pH mais alto do meio pode ter ocasionado mudanças na redutibilidade dos sólidos sintetizados, o que explicaria a divergência entre os resultados de TPR dos catalisadores de Ru.

De forma a identificar as espécies presentes nas superfícies dos catalisadores e compreender a formação das fases ativas, os sólidos reduzidos foram submetidos à análise de XPS, cujos resultados são apresentados nas Figuras 27 a 41. São apresentados os espectros referentes aos elementos Nb, para identificação da espécie Nb_2O_5 , e os espectros referentes aos metais, para identificação de possíveis espécies metálicas não reduzidas.

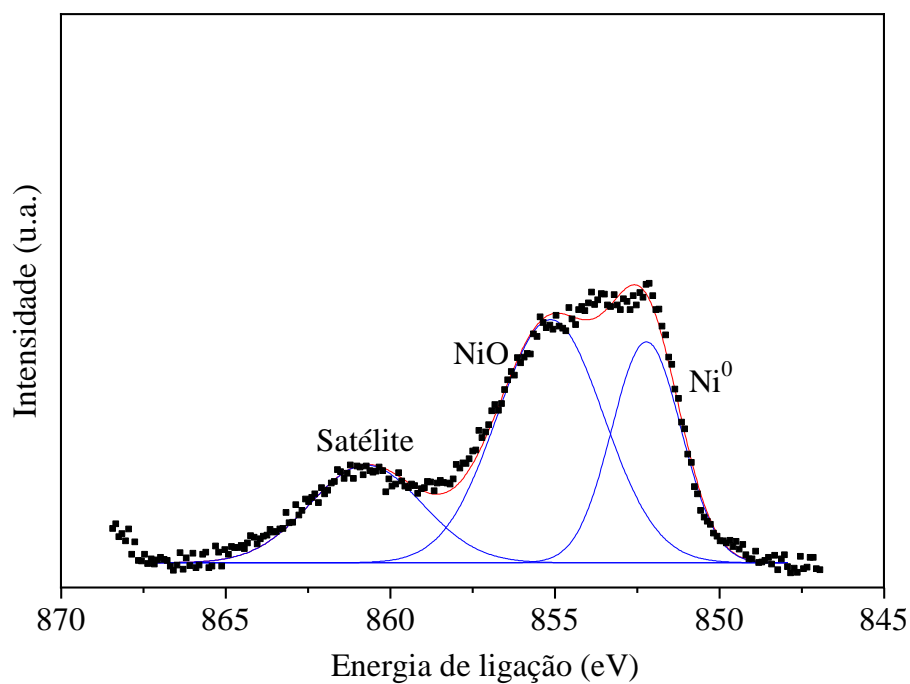
As atribuições das espécies foram baseadas no conhecimento das rotas de síntese e ativação, em parceria com os resultados de TPR e XPS. Como referência principal, utilizou-se o banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), onde encontram-se listadas as possíveis energias de ligação de diversos orbitais de todos os elementos da tabela periódica. Para os espectros referentes ao Ru, o trabalho de MORGAN (2015) também foi consultado. Tomando como referência a escala dos gráficos correspondentes aos sólidos 5% Ni/ Nb_2O_5 , Pd/ Nb_2O_5 e Ru/ Nb_2O_5 , as respectivas ampliações estão identificadas em cada figura.

Vale ressaltar que, como a presença de Cl não foi identificada em quantidade expressiva em nenhum dos materiais avaliados, segundo os resultados de EDS e conforme resultados prévios na literatura (SUPPINO; LANDERS; COBO, 2013, 2016), postulou-se que compostos clorados seriam desconsiderados na atribuição das espécies presentes.

As Figuras 27 a 30 contêm os espectros de XPS da camada $2p_{3/2}$ do elemento Ni, referentes aos catalisadores de 5 a 20% Ni.

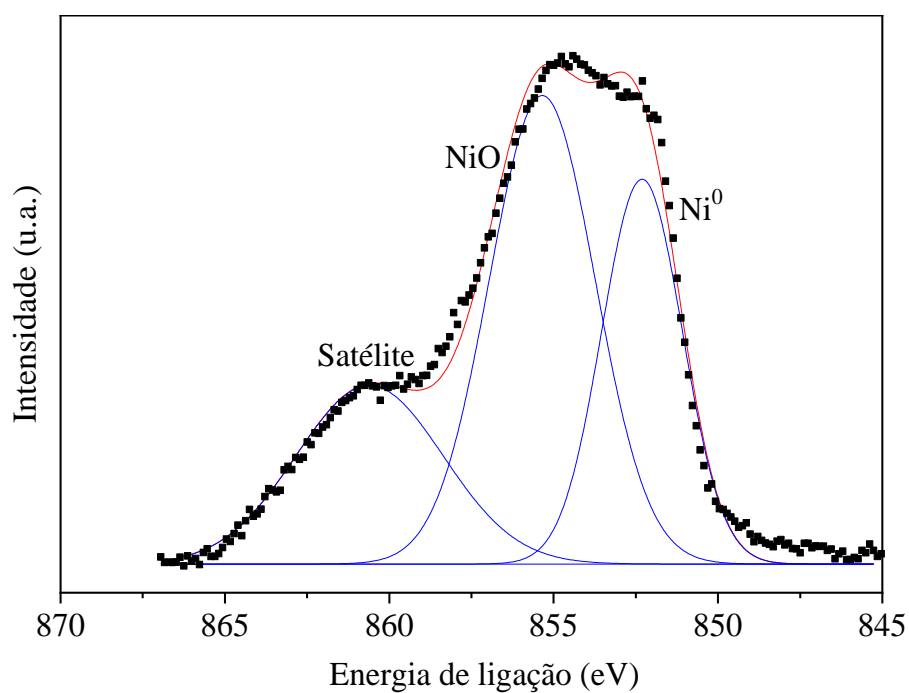
É possível observar que todos os catalisadores de Ni apresentaram picos em energias próximas a 852 eV, 855 eV, e 861 eV. O pico em 852 eV corresponde ao Ni^0 , ou seja, Ni em sua forma metálica. O pico em 861 eV diz respeito a um pico satélite, comumente identificado em espectros de níquel (NIST). Segundo os dados consultados, o pico cuja energia de ligação é 855 eV pode ser atribuído tanto ao NiO como ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Considerando-se a rota de síntese e ativação desses materiais, a espécie com maior probabilidade de estar presente na superfície dos catalisadores de Ni seria o óxido NiO.

Figura 27 - Espectro da camada $2p_{3/2}$ do elemento Ni referente ao sólido 5% Ni/Nb₂O₅.



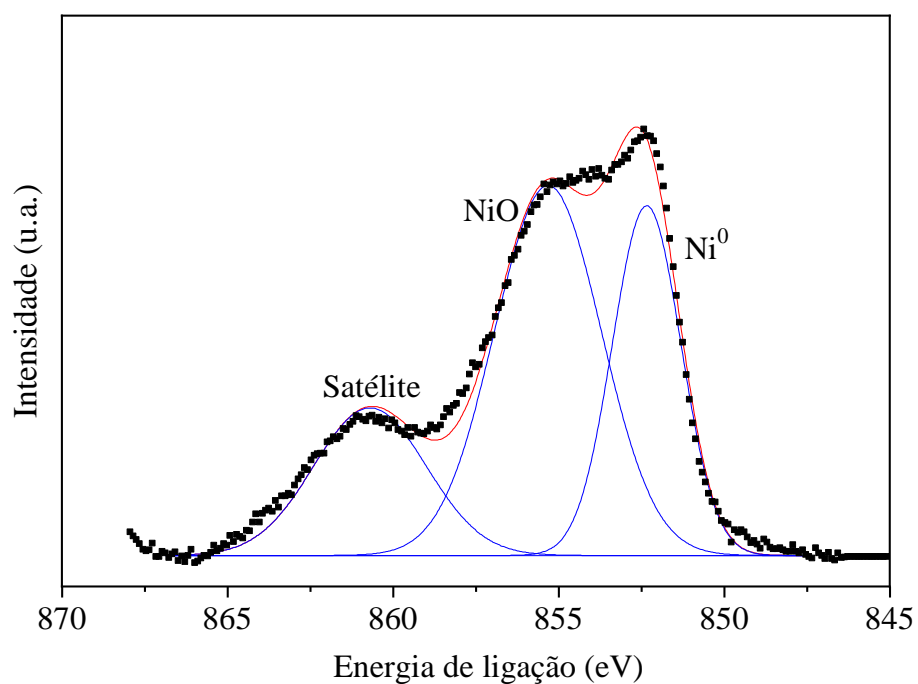
Fonte: autoria própria.

Figura 28 - Espectro da camada $2p_{3/2}$ do elemento Ni referente ao sólido 10% Ni/Nb₂O₅ (ampliação de 2x).



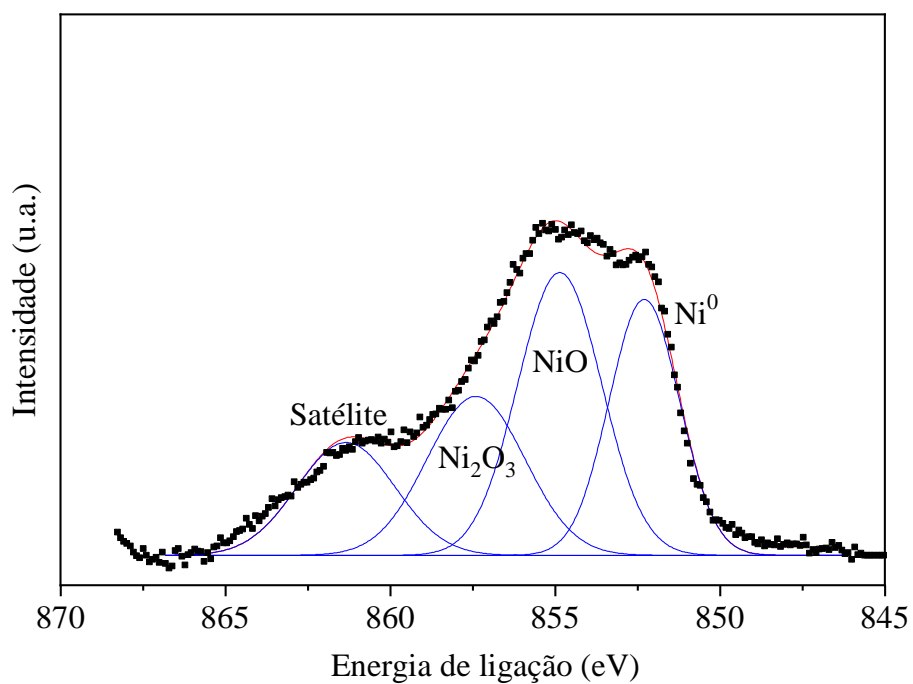
Fonte: autoria própria.

Figura 29 - Espectro da camada $2p_{3/2}$ do elemento Ni referente ao sólido 15% Ni/Nb₂O₅ (ampliação de 2x).



Fonte: autoria própria.

Figura 30 - Espectro da camada $2p_{3/2}$ do elemento Ni referente ao sólido 20% Ni/Nb₂O₅ (ampliação de 2x).



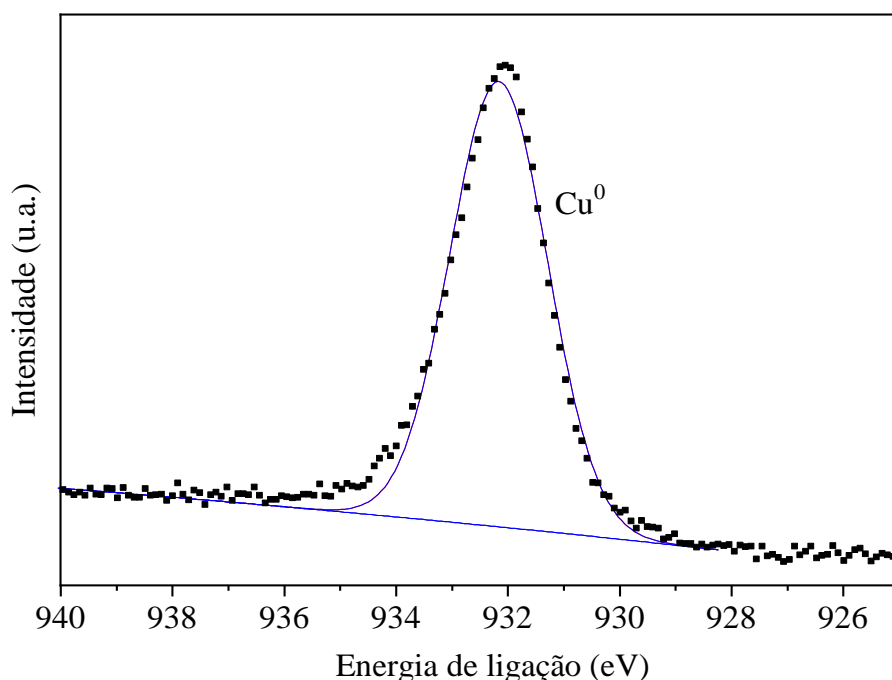
Fonte: autoria própria.

SITTHISA e RESASCO (2011) e PARIKH, SRIVASTAVA e JADEJA (2019) identificaram em suas análises de TPR picos referentes à redução de óxidos de Ni apenas em temperaturas acima de 200°C. No entanto, nesses dois trabalhos foram identificados dois picos de consumo de H₂, os quais, segundo os autores, seriam referentes à espécie NiO com maior ou menor interação com o suporte. De maneira análoga, FU et al. (2017) observaram dois picos na análise de TPR, que foram atribuídos a espécies de Ni⁺², porém o início do primeiro pico se deu em uma temperatura mais baixa, 100°C, estendendo-se até 380°C. Dessa forma, uma hipótese plausível é de que os picos de consumo de H₂ encontrados nesta pesquisa entre 157°C e 170°C sejam referentes a partículas de NiO de fraca interação com o suporte.

Por outro lado, o sólido 20% Ni/Nb₂O₅ apresentou um quarto pico, com energia de 857,3 eV. Dentre as espécies de Ni, a que possui energia de ligação mais próxima desse valor é o óxido Ni₂O₃ (MOULDER et al., 1993). De fato, para esse catalisador em específico, a análise de TPR mostrou um pico de consumo de H₂ na temperatura de 252°C, provavelmente referente a uma espécie óxida mais difícil de ser reduzida em comparação ao NiO. Sendo assim, existe grande probabilidade de que o sólido 20% Ni/Nb₂O₅ apresente Ni₂O₃ em sua superfície.

A Figura 31 contém o espectro da camada 2p_{3/2} do elemento Cu, referente ao sólido Cu/Nb₂O₅.

Figura 31 - Espectro da camada 2p_{3/2} do elemento Cu referente ao sólido 20% Cu/Nb₂O₅ (ampliação de 4x).



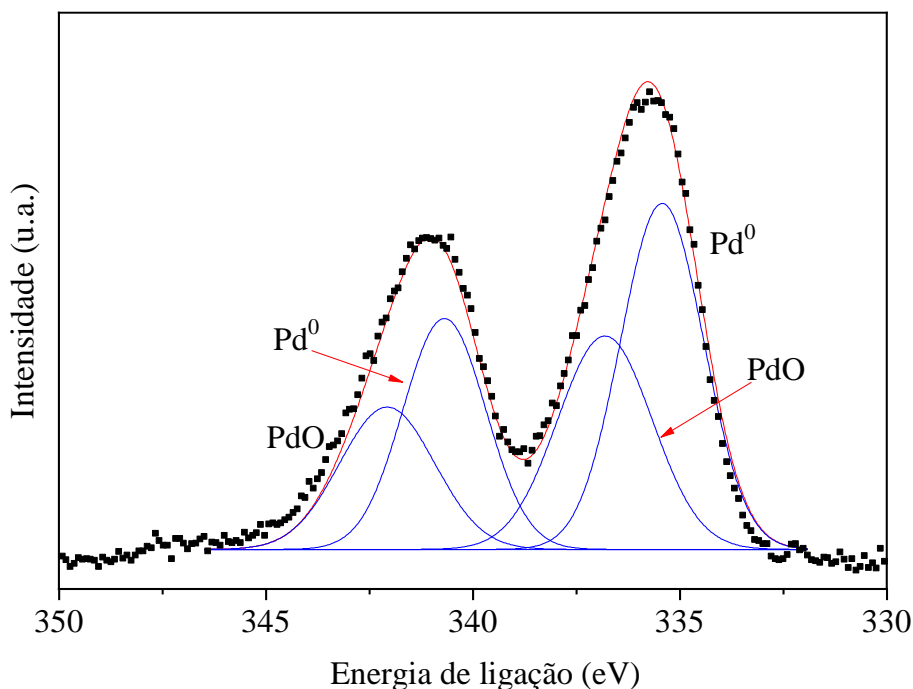
Fonte: autoria própria.

O XPS indicou somente a presença de Cu metálico na superfície, enquanto o TPR indicou a presença de dois picos de redução, com baixo consumo de H_2 . A razão mais provável para essa aparente divergência reside no fato de que catalisadores de metais básicos oxidam facilmente quando em contato com a atmosfera. Assim, é possível que a amostra desse sólido submetida ao TPR possa ter sido levemente oxidada, o que levou à presença de espécies não identificadas no XPS.

É possível relacionar os picos presentes no TPR ao óxido CuO, em concordância com o proposto por FULAJTÁROVA et al. (2015). Em seus estudos, observou-se a presença de dois picos no TPR, em 175°C e 225°C, atribuídos ao CuO. Segundo os autores, a redução do CuO pode ocorrer em duas etapas: a primeira se trata da redução de Cu^{+2} para Cu^{+1} , a 175°C, e a segunda corresponde à redução de Cu^{+1} a Cu^0 , que ocorre em 225°C. De modo semelhante, nesta pesquisa foram observados picos em 166°C e 257°C, possivelmente atribuídos ao CuO.

A Figura 32 contém o espectro da camada 3d do elemento Pd, referente ao sólido Pd/Nb₂O₅. Segundo a análise de XPS, esse catalisador apresentou Pd⁰ e PdO em sua superfície.

Figura 32 - Espectro da camada 3d do elemento Pd referente ao sólido 5% Pd/Nb₂O₅.



Fonte: autoria própria.

SUPPINO, LANDERS e COBO (2016) identificaram em suas análises de XPS a presença de $\text{Pd}(\text{OH})_2$, PdO e PdO_2 em catalisadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também sintetizados via impregnação úmida e reduzidos por formaldeído. A presença desses compostos foi relacionada aos picos identificados no TPR, todos em temperaturas inferiores a 100°C . Entretanto, os resultados de TPR desta pesquisa mostraram a presença de um pequeno pico na temperatura de 257°C , muito superior à temperatura que seria correspondente ao PdO .

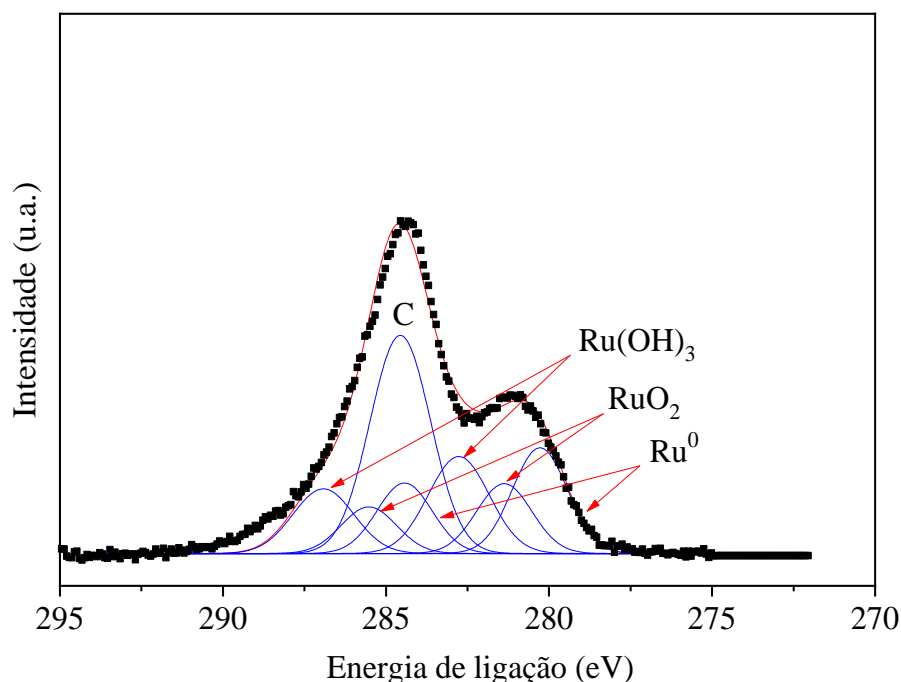
Uma possível explicação para essa diferença pode ser encontrada nos estudos de BHOGESWARARAO e SRINIVAS (2015). Os autores observaram no TPR referente ao catalisador 5 wt% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ picos de consumo de H_2 nas temperaturas de 355 e 363°C , os quais foram atribuídos a partículas pequenas de PdO , envolvidas no fenômeno de “*spillover*”. Nesse fenômeno, a molécula de H_2 se dissocia e átomos de H se espalham na superfície do suporte, bem como sobre hidroxilas e átomos de PdO dispersos na superfície, fazendo com que estes se reduzam em temperaturas maiores. De volta ao presente trabalho, a presença de hidroxilas é uma hipótese plausível, visto que a síntese via impregnação úmida leva a sua formação, e as características texturais e estruturais do material observadas nas análises de fisissorção de N_2 e DRX sugerem a presença de partículas pequenas de Pd . Assim, considerando-se a ocorrência de *spillover*, seria possível relacionar o pico observado no TPR em 257°C à redução de PdO . Ainda assim, vale ressaltar que se trata de um consumo de H_2 muito pequeno.

Também não se pode descartar a hipótese de que a amostra submetida ao XPS tenha sofrido leve oxidação, decorrente de sua manipulação em atmosfera aberta, e isso acarretou na identificação de PdO , não necessariamente correlacionado ao pequeno pico observado no TPR.

A Figura 33 contém o espectro da camada 3d do elemento Ru, referente ao sólido $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Também se encontra identificado o pico referente ao C, proveniente da fita utilizada nas análises de XPS, já que as energias de ligação para os orbitais 1s do elemento C e 3d do elemento Ru encontram-se na mesma faixa de valores.

Foram identificados 3 pares de picos referentes a espécies de Ru. Com relação ao orbital $3d_{5/2}$, as energias foram as seguintes: 280,3 eV, 281,4 eV e 282,8 eV. A energia de 280,3 eV corresponde ao Ru^0 , composto esperado visto que o material passou por uma etapa de redução. A energia de 281,4 eV diz respeito ao óxido RuO_2 . Quanto ao estado de oxidação, há maior chance de que RuO_2 esteja presente nesse catalisador, por representar uma oxidação mais branda da superfície catalítica, em comparação ao RuO_3 . Já a energia de 282,8 eV pode ser atribuída ao $\text{Ru}(\text{OH})_3$, espécie formada durante a impregnação úmida, cuja presença é plausível uma vez que se sabe que a redução por formaldeído pode não ser eficiente para reduzir todo o hidróxido formado.

Figura 33 - Espectro da camada 3d do elemento Ru referente ao sólido 5% Ru/Nb₂O₅.



Fonte: autoria própria.

NASCIMENTO (2018) realizou a identificação das espécies presentes em catalisadores de Ru suportados em Al₂O₃, também sintetizados por impregnação úmida e reduzidos por formaldeído, através da combinação dos resultados obtidos por TPR e XPS. Identificou-se no XPS a presença de Ru(OH)₃ e RuO₂ na superfície catalítica, relacionada aos picos observados no TPR em 73°C e 131°C, respectivamente. Esses resultados concordam com os obtidos nesta pesquisa, pois as temperaturas referentes ao consumo de H₂ são próximas (82 e 101°C), e os resultados de XPS sugerem a presença das mesmas espécies.

A Tabela 11 apresenta os principais resultados acerca da composição superficial dos catalisadores metálicos. Uma vez conhecidas as espécies presentes em superfície, é possível avaliar o grau de redução dos catalisadores, com base no consumo nominal de H₂ de cada espécie identificada. Esse parâmetro corresponde ao consumo de H₂ que seria necessário para reduzir completamente a espécie oxidada em questão.

O consumo nominal de H₂ referente aos óxidos NiO e Ni₂O₃, identificados em superfície, é de 17 e 26 μmol H₂/mg Ni, respectivamente. O consumo de H₂ encontrado no TPR foi próximo a 1 μmol H₂/mg Ni, para todos os catalisadores de Ni (Tabela 10). Portanto, o grau de redução desses sólidos foi superior a 90%, indicando que a temperatura de redução (400°C) foi suficientemente alta para reduzir satisfatoriamente os metais, sem cristalizar o suporte.

Tabela 11 - Composição superficial provável e consumo nominal de H₂ das espécies presentes, obtidos a partir das análises de TPR e XPS

Material	Energia de ligação (eV)	Prováveis espécies presentes	Consumo de H ₂ nominal (μmol H ₂ /mg metal)
5% Ni/Nb ₂ O ₅	852,2	Ni ⁰	0
	855,1	NiO	17
	860,7	pico satélite	-
10% Ni/Nb ₂ O ₅	852,3	Ni ⁰	0
	855,3	NiO	17
	860,6	pico satélite	-
15% Ni/Nb ₂ O ₅	852,3	Ni ⁰	0
	855,3	NiO	17
	860,7	pico satélite	-
20% Ni/Nb ₂ O ₅	852,3	Ni ⁰	0
	854,9	NiO	17
	857,4	Ni ₂ O ₃	26
	861,4	pico satélite	-
20% Cu/Nb ₂ O ₅	932,2	Cu ⁰	0
5% Pd/Nb ₂ O ₅	335,4	Pd ⁰	0
	336,8	PdO	9
5% Ru/Nb ₂ O ₅	280,3	Ru ⁰	0
	281,4	RuO ₂	20
	282,8	Ru(OH) ₃	15

Fonte: autoria própria.

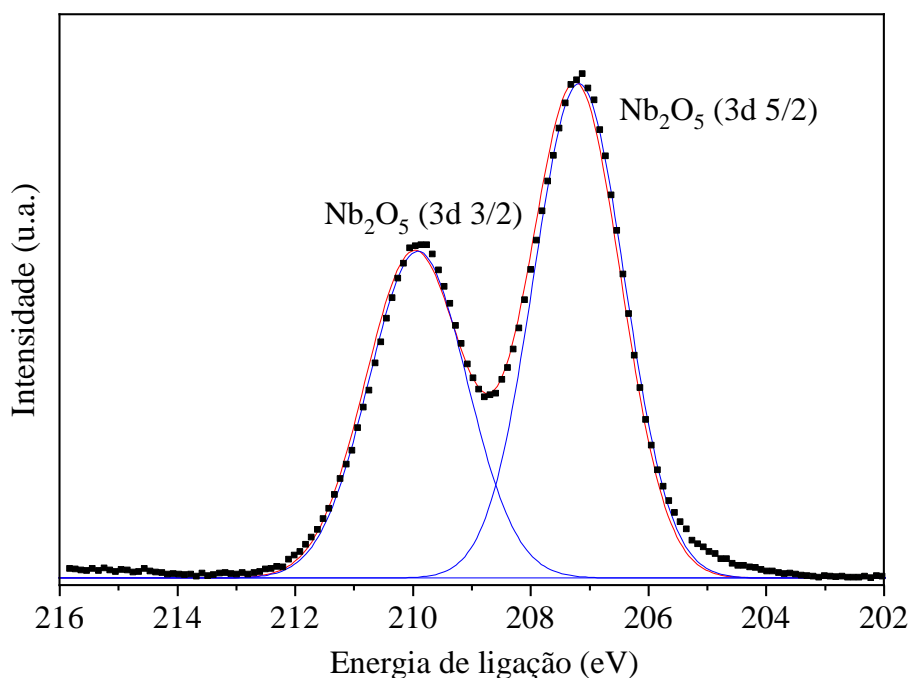
Como não foram identificadas espécies não reduzidas de Cu no XPS, e o consumo de H₂ na análise de TPR foi substancialmente baixo (0,550 μmol H₂/mg Cu), pode-se inferir que o grau de redução desse catalisador é alto. Ainda que não seja possível saber ao certo quais espécies possam estar presentes em superfície, considerando-se o óxido CuO, que possui consumo nominal de H₂ de 16 μmol H₂/mg Cu, o grau de redução desse catalisador seria 96,5%.

O catalisador de Pd apresentou um grau de redução de 92%, já que o consumo nominal de H₂ para a espécie PdO é de 9 μmol H₂/mg Pd, e o consumo real foi inferior a 1 μmol H₂/mg Pd. Conclui-se, portanto, que o Pd reduziu de maneira eficiente com a adição de formaldeído. Por outro lado, assumindo que as espécies Ru(OH)₃ e RuO₂ estejam presentes na superfície do catalisador Ru/Nb₂O₅, o grau de redução desse material é baixo (inferior a 38%). Isto indica que, para o metal Ru, o método de redução em condições brandas não foi suficiente para reduzir grande parte do metal.

MAZZIERI et al. (2003) estudaram a relação $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{+\delta}$ em catalisadores suportados em Al_2O_3 , na reação de hidrogenação seletiva de benzeno a cicloexeno, e apontaram que quanto menor essa razão, mais fracamente o cicloexeno é adsorvido em superfície. Estando fracamente adsorvido, esse intermediário pode desorver mais facilmente, evitando sua posterior hidrogenação a cicloexano. A mesma analogia pode ser aplicada na reação de hidrogenação de furfural: a presença de espécies $\text{Ru}^{+\delta}$ na superfície pode retardar ou desfavorecer a continuidade da reação, diminuindo as chances de formação de álcool tetraidrofurfurílico. Assim, a presença de espécies oxidadas de Ru pode ser benéfica para a reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.

A Figura 34 apresenta o espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao suporte após a calcinação. A escala foi ampliada 2x com relação aos demais espectros de Nb. Foi identificada a presença única de Nb_2O_5 , conforme o esperado.

Figura 34 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao suporte Nb_2O_5 (ampliação de 2x).

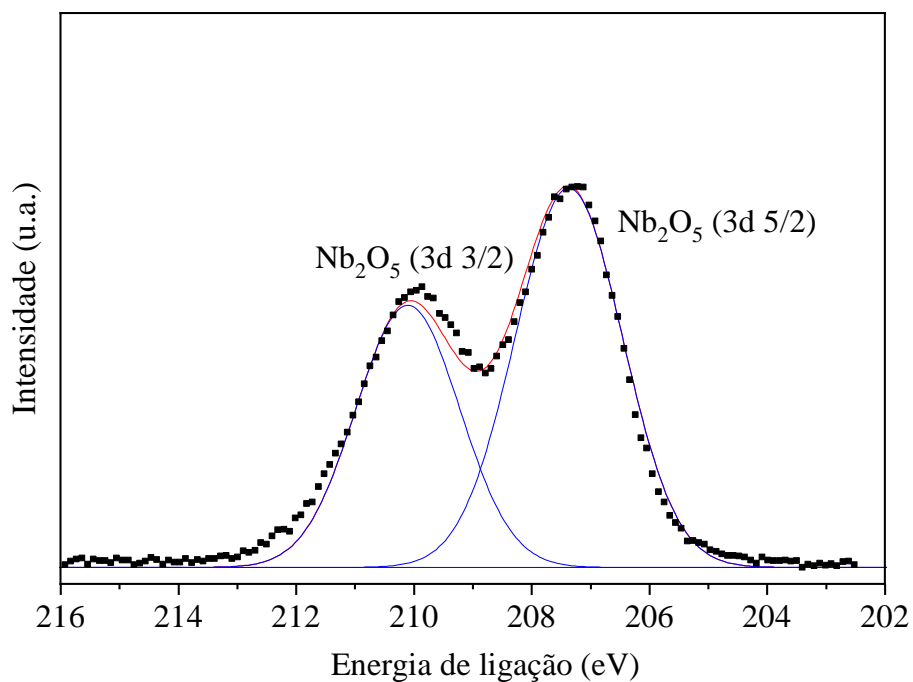


Fonte: autoria própria.

As Figuras 35 a 41 apresentam os espectros da camada 3d do elemento Nb referente aos catalisadores de 5, 10, 15 e 20% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, 20% $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, 5% $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e 5% $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, respectivamente. As análises de XPS indicaram a presença de Nb_2O_5 em todos os catalisadores, conforme esperado. No entanto, nos catalisadores de 10% Ni, Pd e Ru, foram identificados

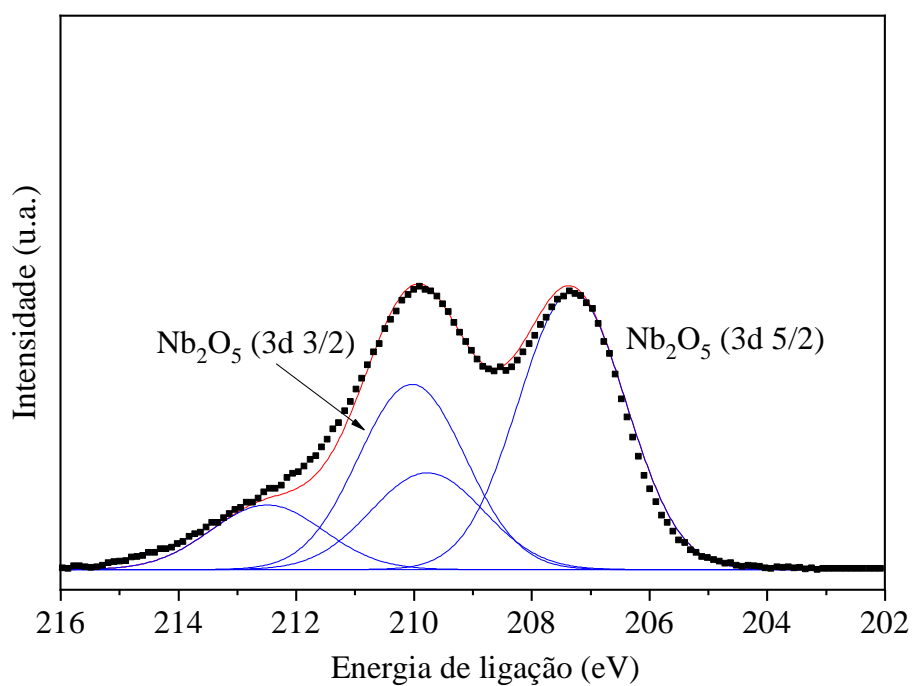
picos em energias próximas a 210 eV e 213 eV, que não puderam ser atribuídos a nenhuma espécie.

Figura 35 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 5% Ni/Nb₂O₅.



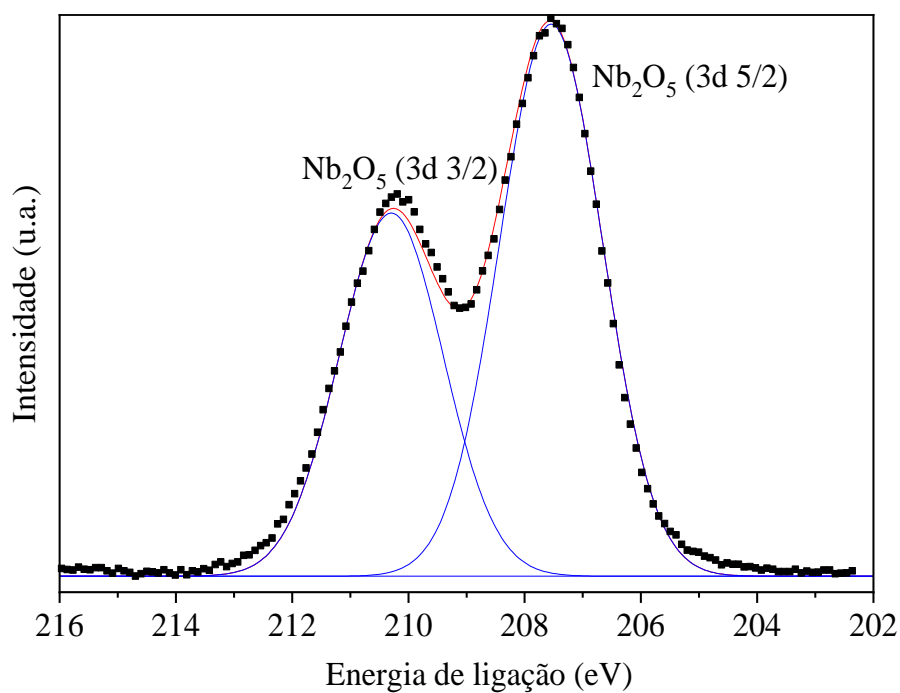
Fonte: autoria própria.

Figura 36 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 10% Ni/Nb₂O₅.



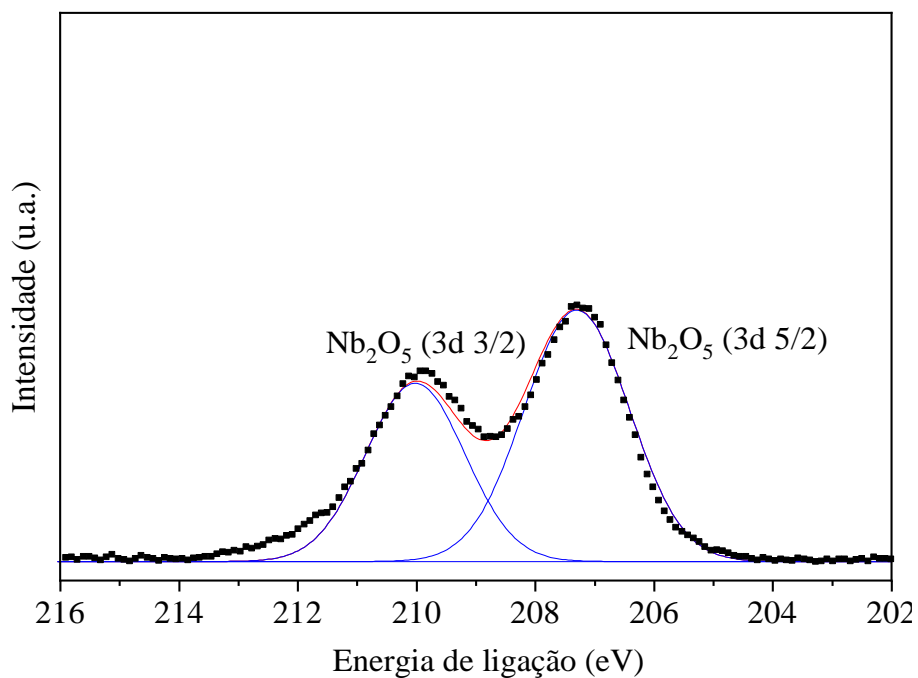
Fonte: autoria própria.

Figura 37 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 15% Ni/Nb₂O₅.



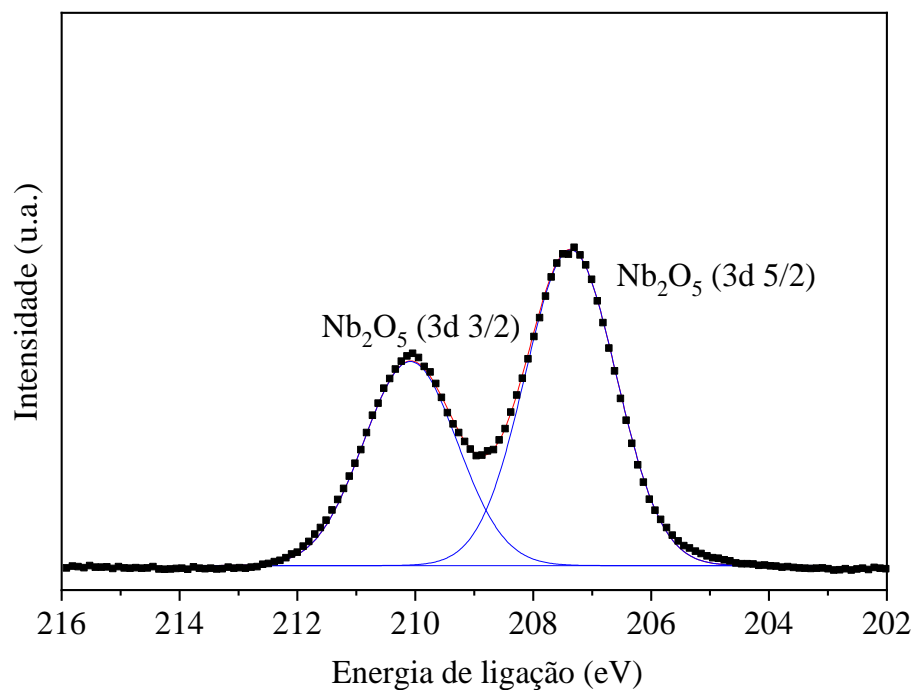
Fonte: autoria própria.

Figura 38 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 20% Ni/Nb₂O₅.



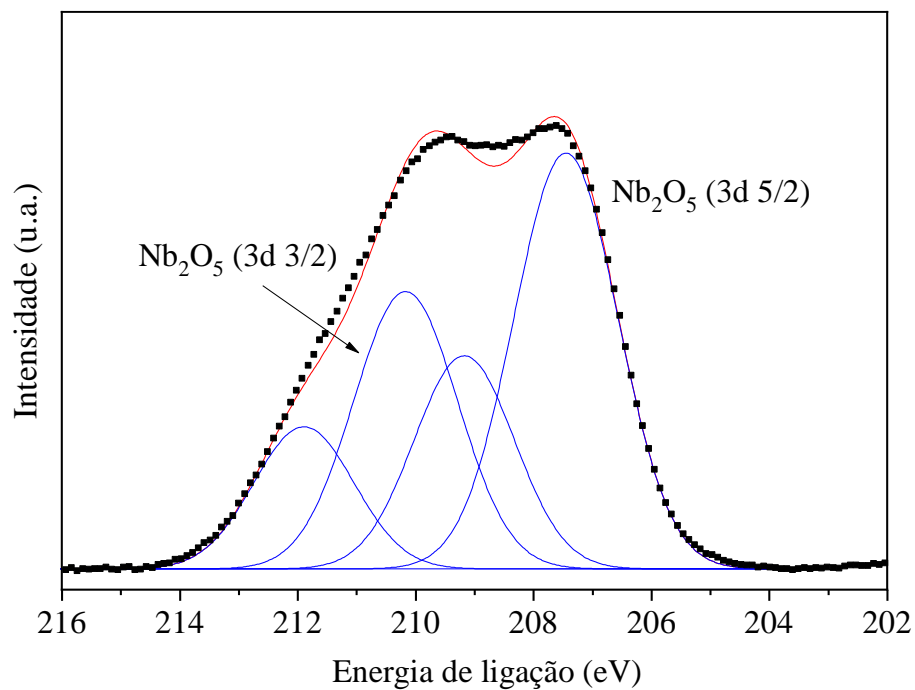
Fonte: autoria própria.

Figura 39 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 20% Cu/Nb₂O₅.



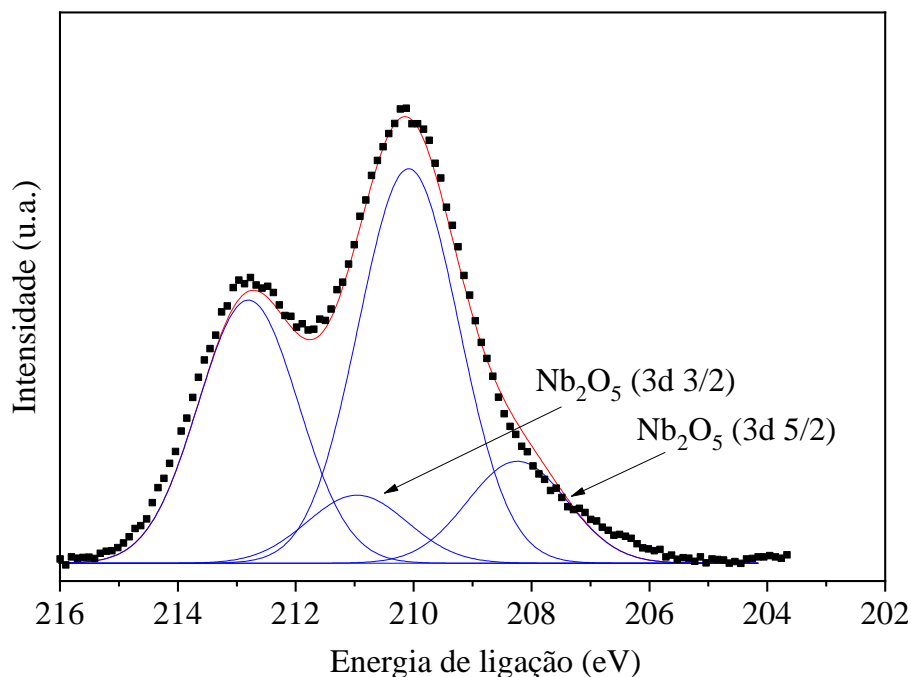
Fonte: autoria própria.

Figura 40 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 5% Pd/Nb₂O₅.



Fonte: autoria própria.

Figura 41 - Espectro da camada 3d do elemento Nb referente ao sólido 5% Ru/Nb₂O₅.



Fonte: autoria própria.

Antes de se postular qualquer hipótese, realizou-se uma verificação do pico de carbono usado como referência para calibração da escala do espectro, e este foi identificado corretamente. Assim, distorções nos valores das energias são improváveis. Além disso, espécies reduzidas de Nb, como NbO₂, apresentariam energia de ligação inferior a 207 eV no espectro de XPS, e não foram identificados picos nessas energias em nenhuma das análises conduzidas. É possível que o surgimento desses picos possa ser decorrente de algum tipo de interação entre o metal e o suporte, porém não foi possível alcançar total entendimento sobre esse fenômeno. Visto que o uso do Nb₂O₅ como suporte catalítico é um tópico recentemente explorado, novas pesquisas voltadas a essa finalidade poderão, eventualmente, elucidar essa questão.

Finalmente, é possível realizar uma comparação entre a composição atômica obtida por XPS, que diz respeito à superfície do material, e a composição atômica obtida por EDS, técnica que permite enxergar numerosas camadas (LENG, 2013), presente na Tabela 12.

Existe elevada concordância entre os valores nominais e os encontrados pela análise de EDS. Isso era esperado, uma vez que a análise de EDS permite uma visão mais abrangente, tanto para o suporte como para o metal. Vale ressaltar que os valores nominais foram calculados utilizando-se como referência os teores metálicos encontrados no EDS, para que fosse possível realizar uma comparação justa no que diz respeito à quantidade de Nb.

Tabela 12 - Comparação dos valores de composição atômica obtidos por XPS e EDS, incluindo a composição atômica nominal

Material	Razão metal/Nb XPS	Razão metal/Nb EDS	Razão metal/Nb nominal
5% Ni/Nb ₂ O ₅	0,23	0,13	0,11
10% Ni/Nb ₂ O ₅	0,93	0,31	0,25
15% Ni/Nb ₂ O ₅	0,50	0,41	0,38
20% Ni/Nb ₂ O ₅	0,92	0,70	0,64
20% Cu/Nb ₂ O ₅	0,53	0,57	0,51
5% Pd/Nb ₂ O ₅	0,19	0,04	0,04
5% Ru/Nb ₂ O ₅	0,13	0,08	0,07

Fonte: autoria própria.

Observou-se que as frações atômicas metal/Nb foram consistentemente maiores no XPS com relação ao EDS, com exceção do catalisador Cu/Nb₂O₅. Isso se deve ao fato de que o EDS é capaz de penetrar em camadas mais profundas do material, onde a presença de suporte é muito mais expressiva que a do metal impregnado, enquanto o XPS enxerga somente a superfície, onde efetivamente se encontra o metal (LENG, 2013). Portanto, espera-se que a razão metal/Nb seja maior no XPS. Assim, os resultados confirmam que os metais impregnados se encontram majoritariamente na superfície, sendo capazes de fornecer os sítios ativos necessários para a reação catalítica.

Ressalta-se, ainda, que a fração atômica metal/Nb cresce com o aumento do teor metálico para os catalisadores de Ni/Nb₂O₅ segundo os resultados de EDS, como esperado. Contudo, isso não se verificou no XPS. Observou-se queda nesse valor para o sólido contendo 15% Ni, o que pode ser relacionado às propriedades texturais desse material, que provavelmente sofreu um bloqueio mais acentuado de poros.

Os resultados sugerem que uma parcela do Cu não se encontra na superfície, mas sim em camadas mais internas do catalisador (*bulk*). A acessibilidade prejudicada das partículas de Cu também pode estar relacionada a um bloqueio dos poros, pois os resultados de fisissorção indicaram uma menor área superficial e um maior tamanho dos poros nesse catalisador. Isso se refletiu nos resultados de reação, devido à pouca disponibilidade de sítios ativos metálicos em sua superfície.

De modo contrário, no caso do catalisador de Pd, observa-se que a razão Pd/Nb encontrada na superfície do material é muito maior do que a encontrada no *bulk*. Retomando-se o resultado de EDS para esse sólido, que indicou um teor de Pd de apenas 2,7% (Tabela 7),

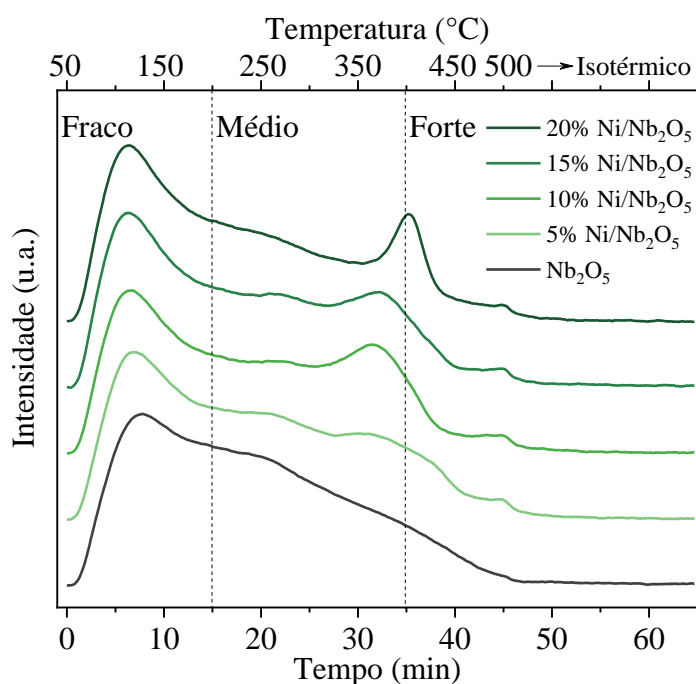
constata-se que pode não ser possível enxergar o Pd em sua totalidade com essa técnica, sendo preferível o XPS. Essa diferença de valores pode ser vista, em menor escala, com o catalisador de Ru, que também apresentou uma maior razão Ru/Nb em sua superfície.

5.2.4. Acidez do suporte e dos catalisadores

As Figuras 42 e 43 apresentam os resultados de TPD-NH₃ para o suporte e para os catalisadores reduzidos. De acordo com a proposta de BERTEAU e DELMON (1989), picos identificados até 200°C representam sítios ácidos fracos, picos entre 200 e 400°C indicam sítios de força média e picos acima de 400°C são de natureza forte, faixas representadas nas figuras.

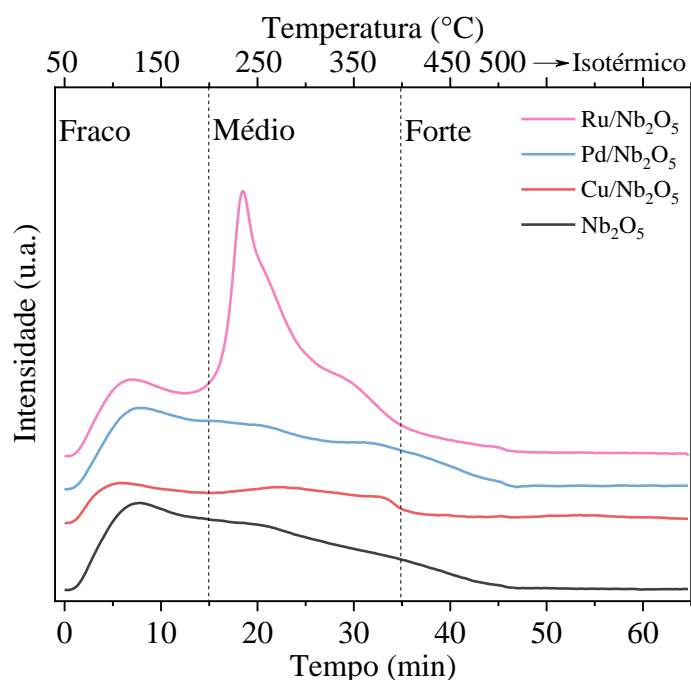
A acidez pode ser expressa em termos da massa do material, como tradicionalmente se apresenta na maioria dos trabalhos científicos, ou em termos da área superficial específica dos sólidos, por meio da densidade de sítios ácidos. A reação catalítica ocorre na superfície, portanto uma avaliação mais realista dos sítios atuantes na reação pode ser obtida quando o resultado é expresso em termos de densidade de sítios ácidos. Os valores de acidez total e densidade de sítios ácidos encontram-se na Tabela 13.

Figura 42 - Perfis de TPD-NH₃ referentes ao suporte e aos catalisadores de Ni/Nb₂O₅.



Fonte: autoria própria.

Figura 43 - Perfis de TPD-NH₃ referentes ao suporte e aos catalisadores Cu, Pd e Ru/Nb₂O₅ (ampliação de 2x).



Fonte: autoria própria.

Tabela 13 - Acidez total e densidade de sítios ácidos nos materiais sintetizados, obtidas por TPD-NH₃

Material	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Densidade sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
Nb ₂ O ₅	676	5,4
5% Ni/Nb ₂ O ₅	619	5,6
10% Ni/Nb ₂ O ₅	673	6,5
15% Ni/Nb ₂ O ₅	593	6,7
20% Ni/Nb ₂ O ₅	580	6,7
20% Cu/Nb ₂ O ₅	387	7,7
5% Pd/Nb ₂ O ₅	678	5,6
5% Ru/Nb ₂ O ₅	1156	9,0

Fonte: autoria própria.

O suporte Nb₂O₅ apresenta uma acidez de 676 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$, constituída de sítios de força fraca e média. Esse resultado pode ser comparado ao reportado por LEAL (2018), que investigou as propriedades ácidas do Nb₂O₅ sintetizado por rota hidrotérmica a 175°C e calcinado a 380°C. O autor encontrou uma acidez total de 953 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$, porém optou por

desconsiderar os picos referentes às moléculas de NH_3 dessorvidas abaixo dos 150°C , alegando que se tratavam de espécies fisissorvidas e ligadas por pontes de hidrogênio, portanto não seriam representativas de sítios ácidos (LIU et al., 2013), alcançando um valor de $776 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$. De maneira análoga, descontando-se a região abaixo de 150°C , a acidez total encontrada foi de $501 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$. A divergência entre os resultados desta pesquisa e os encontrados pelo autor pode ser explicada pelas diferentes rotas de síntese do material, visto que o mesmo investigou outras técnicas de preparação e encontrou valores distintos de acidez.

Os catalisadores de Ni apresentaram perfis gráficos muito similares ao do suporte. Nota-se o aparecimento de um pico próximo aos 400°C , mais proeminente com a elevação do teor de Ni. Observando a figura, o catalisador 20% $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ é o único que apresenta um pico efetivamente representativo de sítios ácidos fortes. Ressalta-se que a força dos sítios ácidos tem influência na seletividade do material e pode ser correlacionada ao seu desempenho em reação.

Em termos quantitativos, nota-se uma ligeira diminuição da acidez total nos catalisadores de Ni, mais expressiva nos sólidos de 15 e 20% Ni, porém é possível afirmar que grande parte dos sítios ácidos provenientes do suporte foi mantida nesses catalisadores. Avaliando-se a densidade de sítios ácidos, uma vez que a área superficial específica foi reduzida com o aumento da carga metálica, a acidez tornou-se ainda mais significativa na superfície dos sólidos com maior teor de Ni.

O catalisador de Cu apresentou um perfil que lembra o do suporte, porém com uma menor quantidade de sítios ácidos. A acidez total foi praticamente reduzida pela metade. As mudanças texturais identificadas nesse sólido, em especial a perda expressiva de poros na superfície, provavelmente influenciaram esse resultado. Entretanto, em decorrência da elevada diminuição da área superficial específica, a densidade de sítios ácidos aumentou de $5,4 (\text{Nb}_2\text{O}_5)$ para $7,7 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$.

Quanto aos catalisadores de metais nobres, o sólido $\text{Pd/Nb}_2\text{O}_5$ apresentou um perfil muito similar ao do suporte, com valores de acidez total e densidade de sítios ácidos também em concordância. Entretanto, o sólido $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$ possui uma acidez muito maior, tanto em termos de massa como de área superficial. Seu perfil de TPD- NH_3 é significativamente distinto dos demais, e grande parte de sua acidez está concentrada na região de força intermediária. Isso pode estar relacionado à presença de espécies não reduzidas nesse catalisador, como indicado pelas análises de TPR e XPS. Trata-se de um sólido com baixo grau de redução, constituído majoritariamente por $\text{Ru}(\text{OH})_3$ e RuO_2 , cuja presença na superfície catalítica pode influenciar as propriedades ácidas do material. Mais uma vez, é possível relacionar essa característica ao desempenho desse catalisador em reação.

5.3. TESTES CATALÍTICOS

5.3.1. Solvente 2-propanol

Existem diversos sistemas reacionais que utilizam o 2-propanol como molécula doadora de H_2 (transferência de H_2 via mecanismo de Meerwein–Ponndorf–Verley, MPV) (WANG et al., 2019). Sendo assim, é importante ressaltar que o 2-propanol, utilizado como solvente, não foi consumido neste estudo.

Existem algumas evidências que confirmam essa hipótese. A primeira evidência é de que houve um nítido consumo de H_2 ao longo da reação, sendo necessário recarregar a pressão de H_2 de tempos em tempos. Acredita-se que, devido à manutenção da pressão de H_2 em 5 MPa, esse gás permaneceu em excesso durante a reação, desfavorecendo a decomposição da molécula de 2-propanol. A segunda evidência é de que os produtos originados em reações MPV com 2-propanol não foram identificados em meio reacional. São eles acetona, éter isopropílico, éter isopropil furfurílico e, possivelmente, propano (PANAGIOTOPOULOU; MARTIN; VLACHOS, 2014). Além disso, há indícios de que reações MPV só ocorrem em temperaturas superiores a 150°C (temperatura de reação). Como exemplo, no trabalho de LI et al. (2019) verificou-se um aumento da conversão de furfural somente a partir de 160°C, e acima de 180°C foi identificada conversão completa do reagente. Assim, existem provas suficientes de que o 2-propanol não sofreu reação neste estudo.

5.3.2. Reação com suporte (branco)

Com o intuito de avaliar se o suporte apresentaria atividade catalítica sem a presença de metais impregnados, realizou-se um teste reacional no qual Nb_2O_5 foi utilizado como catalisador. O suporte calcinado a 400°C foi submetido às mesmas condições reacionais que os demais materiais, descritas na Metodologia (seção 4.3).

Após 5 horas de reação, a conversão de furfural foi inferior a 5%. Embora tenha sido verificada a presença de traços de álcool furfurílico, sua concentração permaneceu próxima ao limite de detecção permitido pela curva de calibração cromatográfica (perto de 0,02 mol/L). Ressalta-se também a presença de um segundo produto, em quantidade comparável ao álcool furfurílico, porém não identificado por não se tratar de nenhum dos padrões disponíveis.

Maiores informações sobre esse produto serão fornecidas posteriormente. Em suma, o Nb_2O_5 não se mostrou suficientemente ativo para hidrogenar o furfural por si só.

A partir desta seção, para facilitar a nomenclatura, as siglas FUR, FA e THFA serão utilizadas para se referir aos compostos furfural, álcool furfurílico e álcool tetraidrofurfurílico, respectivamente.

5.3.3. Reação com catalisadores de Ni

A Tabela 14 contém os resultados dos testes reacionais obtidos com os catalisadores de 5, 10, 15 e 20% Ni. Os valores de conversão de FUR, seletividade a FA e rendimento de FA são referentes ao instante final da reação. As concentrações de FUR referentes às alíquotas de 30, 45 e 60 min foram utilizadas para o cálculo da taxa inicial de reação, r_0 , extrapolando-se o ajuste desses pontos ao início da reação.

Tabela 14 - Desempenho dos catalisadores de Ni após 5 horas de reação, mensurado através da conversão de furfural (X_{FUR}), seletividade a FA (S_{FA}), rendimento de FA (R_{FA}), balanço de carbono (B.C.) e taxa inicial de reação expressa em termos de massa (r_0) e área (r_0')

Material	X_{FUR} (%)	S_{FA} (%)	R_{FA} (%)	B.C. (%)	r_0 (massa)	r_0' (área)
5% Ni/ Nb_2O_5	39	52	20	81	4,8	0,04
10% Ni/ Nb_2O_5	47	55	26	79	16,5	0,16
15% Ni/ Nb_2O_5	41	56	23	82	9,6	0,11
20% Ni/ Nb_2O_5	63	40	25	62	20,2	0,23

r_0 (massa) dado em $\text{mmol}_{\text{FUR}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

r_0' (área) dado em $\text{mmol}_{\text{FUR}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-2}$

Fonte: autoria própria.

Em linhas gerais, os catalisadores de 5, 10 e 15% Ni apresentaram desempenho similar em termos de conversão, seletividade e rendimento. Com relação aos sólidos contendo 5 e 10% Ni, a elevação do teor metálico proporcionou um ligeiro aumento da atividade catalítica, corroborada por maiores valores de conversão de FUR e taxa inicial de reação. Em contrapartida, elevando-se o teor metálico para 15% Ni, observou-se uma queda na atividade catalítica. O valor calculado para r_0 indica que essa reação se tornou mais lenta no início, impactando a conversão alcançada ao final.

É possível relacionar a queda na atividade do catalisador 15% Ni/ Nb_2O_5 às suas características texturais. Os resultados de fisissorção de N_2 indicaram uma diminuição

acentuada na área superficial específica quando o teor de Ni foi elevado de 10 para 15%. Além disso, o catalisador 15% Ni/Nb₂O₅ apresentou o maior diâmetro médio de poros, bem como o maior tamanho médio de cristalito metálico dentre os catalisadores de Ni. Tais fatos sugerem a ocorrência de um bloqueio parcial dos poros, provavelmente relacionado ao tamanho elevado dos cristalitos de Ni. Como consequência, houve perda de parte dos sítios ativos presentes na superfície.

Com relação ao sólido 20% Ni/Nb₂O₅, o aumento do teor metálico implicou em uma elevação da atividade catalítica. A presença mais expressiva do Ni em superfície cria mais sítios ativos para o furfural reagir, portanto esse resultado era esperado. Entretanto, ressalta-se que o alto teor de Ni é favorável à aglutinação do metal em grandes partículas, que podem vir a bloquear os poros do suporte. Assim como o catalisador de 15% Ni, esse material apresentou uma redução expressiva em sua área superficial específica, aliada ao aumento do tamanho médio de cristalito de Ni, sinais indicativos desse bloqueio. Ainda assim, no caso do sólido 20% Ni/Nb₂O₅, o efeito do aumento do teor de Ni prevaleceu sobre o efeito do bloqueio de poros, permitindo que esse material fosse o mais ativo em reação.

É possível notar que esse sólido forneceu uma menor seletividade a FA. Como o balanço de carbono abrange apenas as concentrações de FUR e FA, uma menor seletividade a FA leva a uma diminuição do valor calculado para o balanço de carbono. Uma possível explicação reside nos resultados de caracterização. A análise de TPD-NH₃ indicou que, embora a acidez total do suporte e dos quatro catalisadores de Ni tenha sido aproximadamente similar, o sólido 20% Ni/Nb₂O₅ possui uma distribuição de força de sítios ácidos ligeiramente distinta dos demais materiais. Além disso, uma maior taxa de reação também favorece a diversificação dos produtos gerados a partir da conversão do furfural.

O rendimento de FA permaneceu entre 20-26% para todos os catalisadores de Ni avaliados. Como o rendimento é calculado pela multiplicação da conversão do reagente limitante pela seletividade ao produto de interesse, para o caso do sólido 20% Ni/Nb₂O₅, a pequena queda de seletividade foi compensada pelo aumento na conversão. Portanto, em termos da formação de álcool furfurílico, um aumento do teor metálico de 10 para 20% mostrou-se inexpressivo, visto que o rendimento desse produto foi praticamente o mesmo.

Estudos recentes demonstram o potencial do Ni em reações de conversão de furfural na presença de H₂. Contudo, sua seletividade é muito particular em cada estudo, e seu desempenho aparenta ser fortemente influenciado pelas condições reacionais empregadas, como indicam os trabalhos a seguir.

SITTHISA e RESASCO (2011) avaliaram o desempenho de catalisadores de Cu, Pd e Ni suportados em SiO₂ em reação contínua em fase gasosa a 230°C, analisando os produtos obtidos em cada caso. O catalisador de Ni (5 wt%) apresentou 72% de conversão de FUR, com seletividade moderada a furano (43%) e a FA (25%). Também se verificou a presença de produtos de cadeia aberta como butanal e butano.

GONG et al. (2018) utilizaram catalisadores de Ni/C com teor mássico de 15 wt%. Em reação conduzida a 100°C e 4 MPa de H₂, verificou-se conversão completa de FUR (>99,9%) e 90,1% de seletividade a FA. Aumentando-se a temperatura de reação para 140°C, mantidas as demais condições reacionais, novamente se observou conversão completa de FUR, porém com seletividade total a THFA.

Já ZHANG et al. (2019) compararam o desempenho do catalisador nanofibroso Ni/Al₂O₃ com relação ao do catalisador não-cristalino Ni/ γ -Al₂O₃. Em reação à temperatura ambiente e pressão de 3 MPa de H₂, os autores obtiveram 99% de conversão empregando o Ni/Al₂O₃ nanofibroso, com 38,9% de seletividade a FA e 59,3% de seletividade a THFA. As conversões obtidas com o catalisador não-cristalino foram inferiores a 10%.

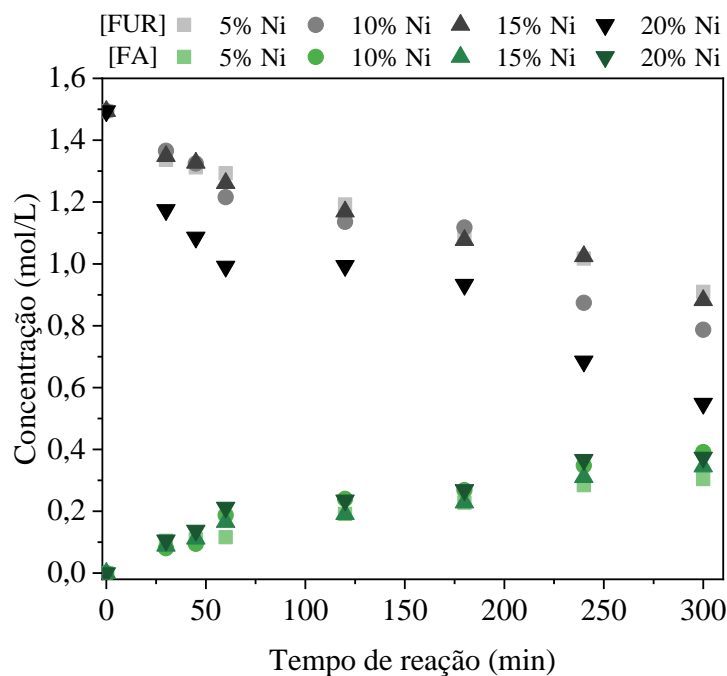
Quanto às reações catalisadas por Ni/Nb₂O₅, o produto majoritário foi o FA, salvo no caso do sólido 20% Ni/Nb₂O₅. Não se verificou a presença de THFA, 2-metilfurano ou furano em quantidades expressivas em nenhuma das reações. Dessa forma, nas condições reacionais empregadas, os catalisadores de Ni/Nb₂O₅ apresentaram conversão intermediária em comparação aos resultados da literatura, porém constituem alternativas viáveis para a produção de álcool furfurílico quando em baixos teores metálicos.

As Figuras 44 e 45 demonstram o desempenho dos catalisadores de 5, 10, 15 e 20% Ni em meio reacional. A Figura 44 apresenta a concentração de FUR e FA ao longo das reações e a Figura 45 mostra a progressão dos valores de conversão de FUR e da seletividade a FA.

É possível observar a inclinação referente à reta contendo os primeiros três pontos (alíquotas), um indicativo dos valores de r_0 presentes na Tabela 14, além da evolução suave da conversão de FUR com o tempo. Observa-se também que, para os catalisadores com menor teor de Ni, a seletividade a FA mantém-se entre 50 e 70%.

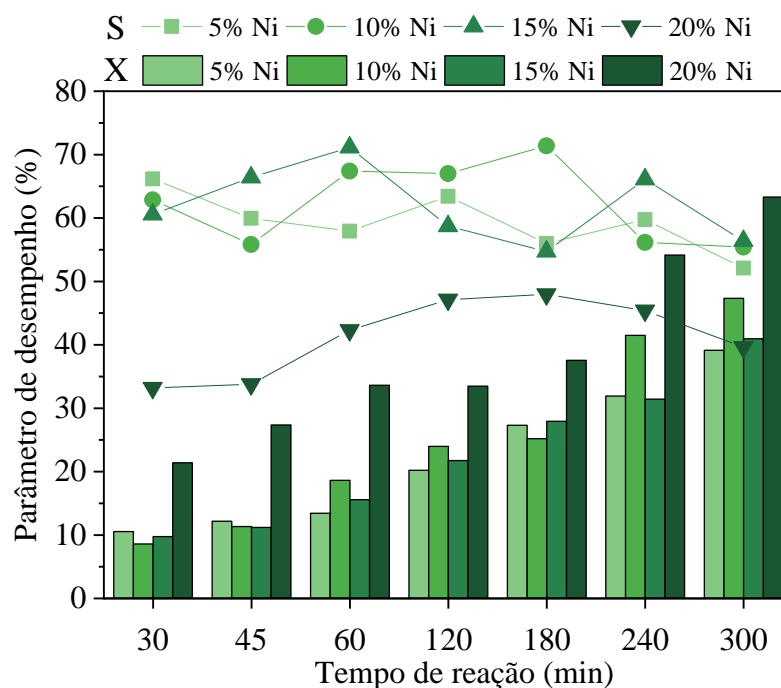
Em suma, avaliando os resultados obtidos em sistemas com catalisadores de Ni, recomenda-se o uso do catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ para a produção de FA. O aumento do teor metálico de 5 para 10% Ni mostrou-se vantajoso em termos de conversão e taxa inicial de reação, sem que houvesse perda de seletividade ao produto desejado. Sólidos com maior teor metálico sofreram um bloqueio de poros, e o catalisador de 20% Ni demonstrou perdas em seletividade a FA, portanto não seriam inteiramente apropriados para a finalidade proposta.

Figura 44 - Concentrações de furfural [FUR] e álcool furfurílico [FA] ao longo das reações com catalisadores de Ni/Nb₂O₅. Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H₂, 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.



Fonte: autoria própria.

Figura 45 - Conversão de furfural (X) e seletividade a álcool furfurílico (S) ao longo das reações com catalisadores de Ni/Nb₂O₅. Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H₂, 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.



Fonte: autoria própria.

5.3.4. Reação com catalisadores de Cu, Pd e Ru

A Tabela 15 contém os resultados dos testes reacionais obtidos com os catalisadores Cu/Nb₂O₅, Pd/Nb₂O₅ e Ru/Nb₂O₅. Os valores de conversão de FUR, seletividade a FA e THFA, e rendimento de FA e THFA são referentes ao instante final da reação. As concentrações de FUR referentes às alíquotas de 30, 45 e 60 min foram utilizadas para o cálculo da taxa inicial de reação, r_0 , extrapolando-se o ajuste desses pontos ao início da reação.

Tabela 15 - Desempenho dos catalisadores de Cu, Pd e Ru após 5 horas de reação, mensurado através da conversão (X_{FUR}), seletividade (S_{FA} e S_{THFA}), rendimento (R_{FA} e R_{THFA}), balanço de carbono (B.C.) e taxa inicial de reação expressa em termos de massa (r_0) e área (r_0')

Material	X_{FUR} (%)	S_{FA} (%)	R_{FA} (%)	S_{THFA} (%)	R_{THFA} (%)	B.C. (%)	r_0 (massa)	r_0' (área)
20% Cu/Nb ₂ O ₅	15	79	12	n.d.	n.d.	97	1,7	0,03
5% Pd/Nb ₂ O ₅	100	15	15	37	37	53	61,1	0,50
5% Ru/Nb ₂ O ₅	100	9	9	55	55	64	38,6	0,30

n.d. = não detectado

r_0 (massa) dado em $\text{mmol}_{FUR} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$

r_0' (área) dado em $\text{mmol}_{FUR} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}_{cat}^{-2}$

Fonte: autoria própria.

O catalisador de Cu apresentou a menor conversão dentre todos os metais testados. De fato, a taxa inicial de reação apresentada por esse catalisador foi consideravelmente inferior às demais, o que indica que se trata de uma reação mais lenta desde o início.

As análises de fisissorção de N₂ demonstraram uma grande perda de área superficial após a impregnação do Cu, próxima a 60% com relação à área superficial do suporte. Além disso, verificou-se um aumento substancial do diâmetro médio dos poros (5,7 nm para 9,9 nm) e a análise de DRX forneceu o maior tamanho médio de cristalito dentre os metais avaliados. Essas evidências sugerem a ocorrência de um forte bloqueio de poros, visto que se impregnou um alto teor de Cu. Consequentemente, a dispersão da fase ativa foi comprometida, o que influenciou diretamente na atividade do catalisador.

Além disso, comparando-se os resultados de concentração elementar fornecidos por EDS e XPS (Tabela 12), percebe-se que uma parcela do cobre não está situada na superfície catalítica, mas sim no interior dos poros. Assim, uma parte dos sítios ativos encontra-se com acesso dificultado para a reação.

Quanto à seletividade, o catalisador de Cu demonstrou ser favorável à formação de FA, principal produto deste estudo. No entanto, ressalta-se que as características texturais do sólido podem ter inibido a extensão da reação, bem como a ocorrência de outras rotas reacionais que poderiam originar produtos distintos. Adicionalmente, a conversão máxima obtida em 5 h de reação (15%) denota que a reação praticamente não progrediu e que a formação de FA, embora detectável, possa ser baixa e próxima do limite de quantificação empregado na análise de CG. Sendo assim, não é possível afirmar com certeza que o catalisador Cu/Nb₂O₅ é de fato seletivo a FA.

As Figuras 46 e 47 demonstram o desempenho do catalisador 20% Cu/Nb₂O₅ em meio reacional. A Figura 46 apresenta a concentração de FUR e FA ao longo da reação, e a Figura 47 mostra a progressão dos valores de conversão de FUR e da seletividade a FA. É possível ver com clareza a extensão limitada da reação, bem como a manutenção da seletividade a FA em valores elevados ao longo do tempo.

Quando aplicado em reações de hidrogenação de furfural, Cu geralmente fornece alta seletividade a FA, porém sua atividade catalítica é muito particular a cada caso.

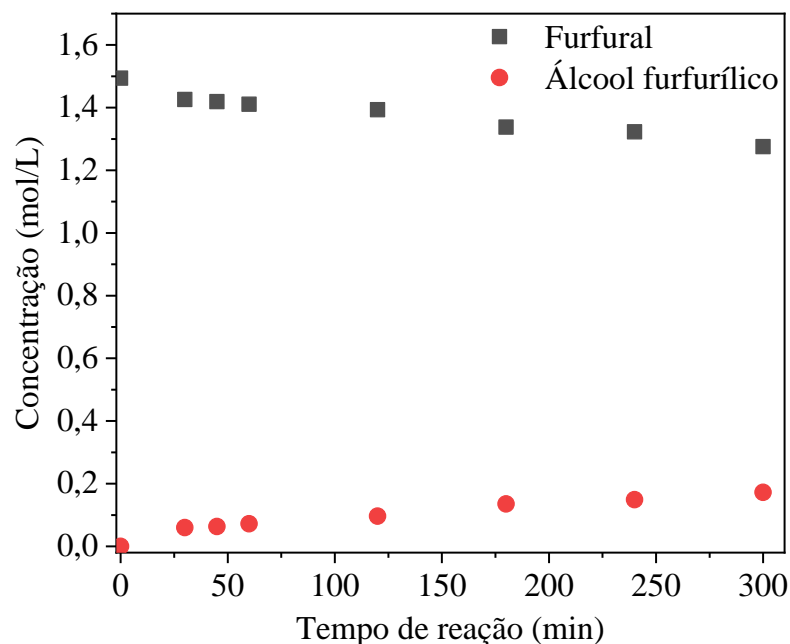
VILLAYERDE et al. (2013) avaliaram diferentes catalisadores contendo Cu (CuMgAl, Cu/SiO₂, CuZnAl e Cu-Cr), em reação conduzida a 110°C e 1 MPa de H₂, utilizando 2-propanol como solvente. A conversão de FUR variou entre 5 e 100% (com os catalisadores Cu/SiO₂ e CuMgAl, respectivamente), porém FA foi o único produto em todos os casos.

SRIVASTAVA, JADEJA e PARIKH (2017) estudaram o desempenho de catalisadores de Cu e Ni/Al₂O₃. Em reação a 130°C e 4 MPa (pressão total), o catalisador 10 wt% Cu/Al₂O₃ forneceu 64,2% de conversão de FUR e 72,6% de seletividade a FA.

NASCIMENTO (2018) avaliou a performance dos catalisadores de Cu, Ru e Pd suportados em Al₂O₃. Em reação conduzida a 150°C, 5 MPa de H₂, com solvente 2-propanol, o catalisador 20 wt% Cu/Al₂O₃ apresentou conversão de FUR de apenas 12%, porém com total seletividade a FA.

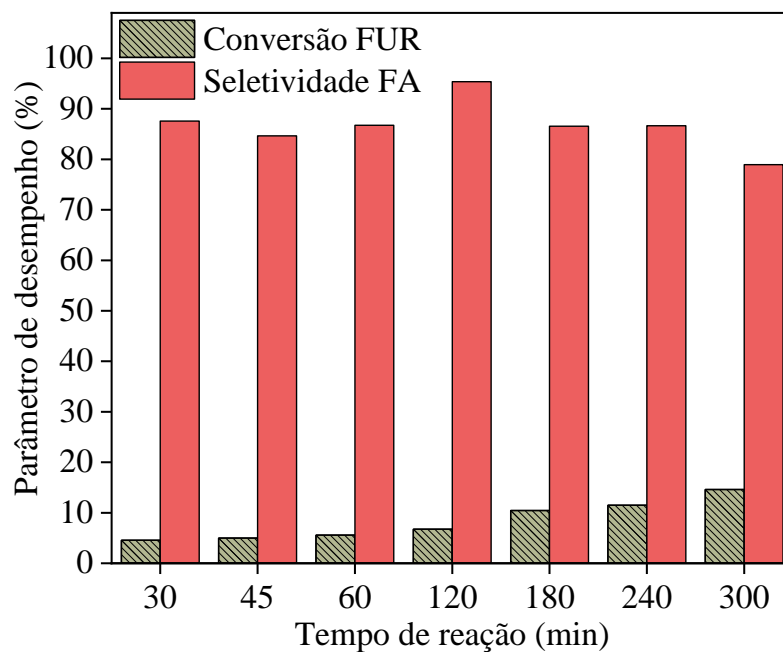
Assim como fizeram FULAJTÁROVA et al. (2015), é possível otimizar a produção de álcool furfúrfico e aproveitar o potencial do Cu combinando-o com um metal mais ativo, como Pd, pois a presença de Cu no catalisador favorece a seletividade a FA.

Figura 46 - Concentrações de furfural e álcool furfurílico ao longo da reação catalisada por 20% Cu/Nb₂O₅. Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H₂, 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.



Fonte: autoria própria.

Figura 47 - Conversão de furfural (FUR) e seletividade a álcool furfurílico (FA) ao longo da reação catalisada por 20% Cu/Nb₂O₅. Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H₂, 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.



Fonte: autoria própria.

Quanto ao catalisador de Pd, conforme apresentado na Tabela 15, este forneceu conversão completa de FUR. Dentre os materiais avaliados, o Pd forneceu a maior taxa inicial de reação, significativamente superior às demais. Embora a análise de EDS tenha apontado que o teor metálico efetivamente presente no catalisador é de 2,7 wt% Pd, inferior ao teor pretendido de 5 wt% Pd, essa diminuição aparentemente não afetou as propriedades catalíticas do sólido. Pelo contrário, é possível que o baixo teor de Pd tenha contribuído para a atividade, por facilitar a dispersão da fase ativa na superfície.

Os resultados de fisissorção de N₂ indicaram que a área superficial específica foi mantida após a impregnação do Pd, bem como o diâmetro médio dos poros. Além disso, embora as análises de TPR e XPS confirmem a existência de Pd⁰ na superfície catalítica, não foram observados picos referentes ao Pd metálico em seu difratograma (Figura 23), sugerindo que o método de redução em condições brandas, empregado para os catalisadores de metais nobres, possibilitou a formação de partículas metálicas pequenas, invisíveis para o DRX, que são favoráveis à atividade catalítica, de acordo com SUPPINO, LANDERS e COBO (2013, 2016).

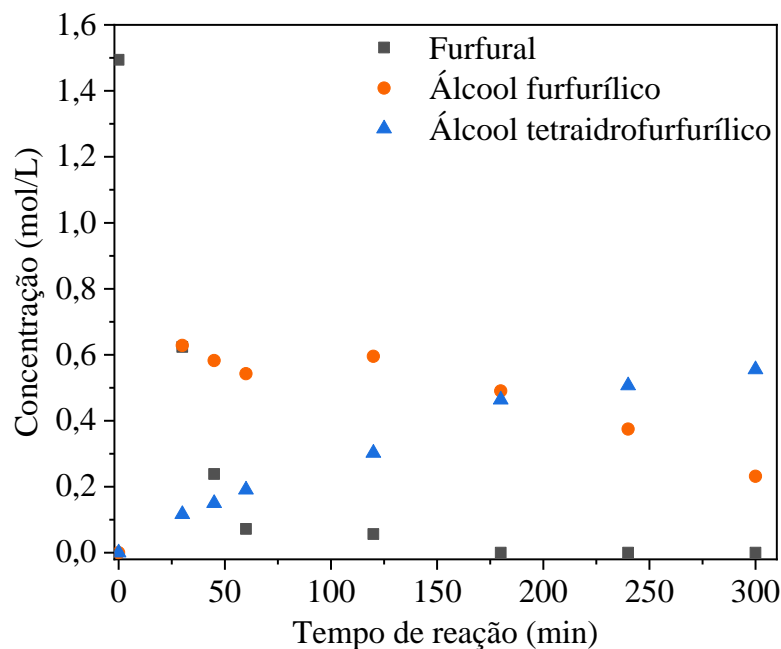
No entanto, embora seja extremamente ativo na reação, Pd/Nb₂O₅ apresentou-se pouco seletivo a FA. Nas análises cromatográficas, foi possível identificar a presença de outros produtos no meio reacional, em especial THFA. Esse comportamento pode ser melhor avaliado observando-se as Figuras 48 e 49, que demonstram o desempenho do catalisador 5% Pd/Nb₂O₅ em meio reacional. A Figura 48 apresenta a concentração de FUR, FA e THFA ao longo da reação, e a Figura 49 mostra a progressão dos valores de conversão de FUR e da seletividade a FA e a THFA.

Observa-se que a concentração de FA é máxima no primeiro instante quantificado, 30 min. Como a reação é muito rápida no início, é esperado que após 30 min de reação o meio reacional apresente uma quantidade elevada de FA. Nos tempos subsequentes, entretanto, nota-se que a concentração de FA diminui, ao passo que a concentração de THFA aumenta.

Sendo o sólido Pd/Nb₂O₅ um catalisador muito ativo, na presença de excesso de H₂ é possível que a reação de hidrogenação se estenda além da formação do FA, originando THFA. Esse produto é obtido a partir da hidrogenação dos carbonos presentes no anel do FA. De fato, a partir de 3 horas de reação, todo o furfural já foi convertido e a formação de THFA é exclusivamente subsequente da hidrogenação da molécula de FA presente no meio reacional.

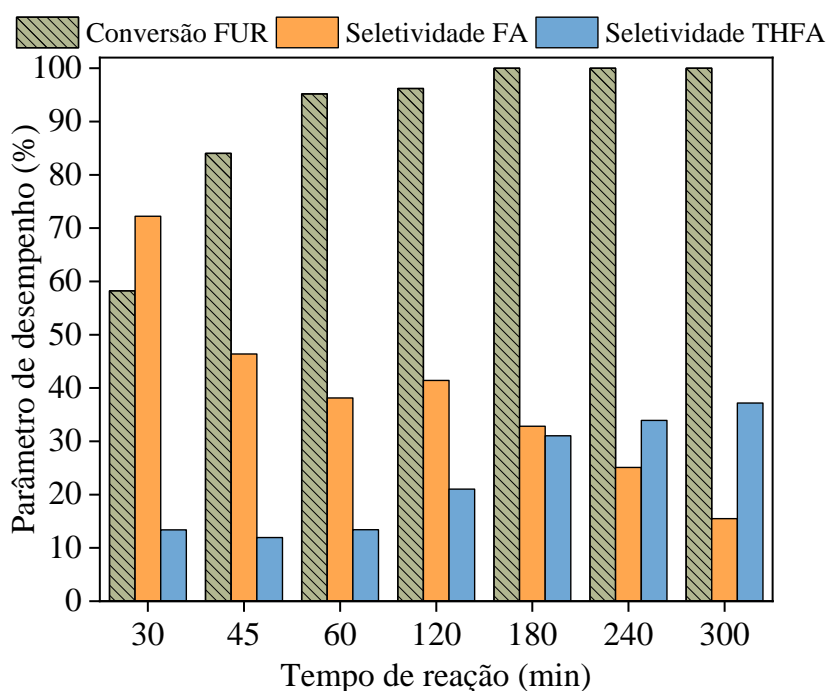
Considerando-se FUR, FA e THFA para o cálculo do balanço de carbono, ainda assim se obteve um valor próximo a 50% (Tabela 15). Tal fato se deve à formação de outras espécies em reação. Por ser um catalisador muito ativo, é esperada a presença de subprodutos advindos de outras rotas reacionais, formados nos sítios metálicos e ácidos do catalisador.

Figura 48 - Concentrações de furfural, álcool furfurílico e álcool tetraidrofurfurílico ao longo da reação catalisada por 5% Pd/Nb₂O₅. Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H₂, 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.



Fonte: autoria própria.

Figura 49 - Conversão de furfural (FUR) e seletividade a álcool furfurílico (FA) e a álcool tetraidrofurfurílico (THFA) ao longo da reação catalisada por 5% Pd/Nb₂O₅. Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H₂, 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.



Fonte: autoria própria.

O metal Pd geralmente apresenta grande atividade quando aplicado em reações de conversão de FUR na presença de H₂. Além disso, demonstra ser seletivo para reações de hidrogenação. Estas podem ocorrer em maior ou menor extensão, formando FA e THFA, em função do suporte utilizado, do tempo de reação e das condições reacionais aplicadas, como demonstram os trabalhos apresentados a seguir.

BIRADAR et al. (2014) avaliaram o desempenho do catalisador 5 wt% Pd/MFI na reação de hidrogenação de FUR conduzida a 220°C e 3-4 MPa de H₂. Obteve-se 93% de conversão de FUR, 31% de seletividade a FA e 67% de seletividade a THFA.

CHEN et al. (2015) utilizaram catalisadores de Ni-Pd suportados em TiO₂-ZrO₂ em reação realizada a 130°C e 5 MPa de H₂. O catalisador contendo 5 wt% Ni forneceu 69,2% de rendimento de FA e 26,4% de rendimento de THFA. Já o catalisador contendo 5 wt% Pd forneceu 3,8% de rendimento de FA e 78,6% de rendimento de THFA. Quanto aos catalisadores bimetalicos, o aumento do teor de Pd favorece a formação de THFA.

SALNIKOVA et al. (2019) realizaram um estudo abrangente de catalisadores de Pd suportados em diferentes materiais, submetidos a 3,5 e 7,5 horas de reação a 120°C e 6 MPa de H₂. Tomando-se como exemplo o catalisador 3 wt% Pd/HPS (HPS = poliestireno), após 3,5 horas de reação, obteve-se 55,6% de conversão de FUR e 87,4% de seletividade a FA, não sendo identificada a presença de THFA. Já após 7,5 horas de reação, obteve-se 99,1% de conversão de FUR, com 65,4% de seletividade a FA e 20,8% de seletividade a THFA.

Portanto, observa-se que o desempenho apresentado pelo catalisador Pd/Nb₂O₅ é condizente com os resultados da literatura e reafirma que quanto maior o tempo de reação, há grandes chances de o álcool furfurílico ser hidrogenado para álcool tetraidrofurfurílico.

Finalmente, passa-se a discutir o desempenho do catalisador Ru/Nb₂O₅. Assim como o Pd/Nb₂O₅, esse sólido permitiu a conversão completa do reagente (Tabela 15).

Mais uma vez, a análise de fisissorção de N₂ demonstrou que a área superficial específica e o diâmetro médio dos poros do suporte foram conservados após a impregnação do Ru. Os resultados de TPR e XPS indicaram a presença de Ru⁰ na superfície catalítica, mas não foram observados picos referentes ao Ru metálico no difratograma (Figura 23), reforçando a hipótese de que a redução por formaldeído possibilitou a formação de partículas metálicas pequenas (SUPPINO; LANDERS; COBO, 2013, 2016). Constatou-se, portanto, que o baixo teor metálico dos catalisadores de metais nobres contribuiu para a dispersão da fase ativa em superfície, e provavelmente foi um dos fatores favoráveis à atividade catalítica desses sólidos.

Ressalta-se, entretanto, que o grau de redução do catalisador de Ru foi baixo, e as espécies Ru(OH)₃ e RuO₂ foram identificadas em superfície. É possível que esses compostos,

especialmente o hidróxido, tenham sofrido redução em algum grau durante a reação, quando na abundância de H_2 , a $150^\circ C$. Tal fato contribuiria para um desempenho tão proeminente em termos de atividade catalítica. Conforme visto no TPR, essas espécies reduzem por volta de $80-100^\circ C$ em presença de H_2 . Embora haja resistências à transferência de massa dentro do reator, a abundância de H_2 pode favorecer a redução *in situ* e a consequente ativação do catalisador. Essa mesma hipótese foi levantada por SUPPINO (2014), uma vez que para o catalisador Ru/Al_2O_3 , o sólido não reduzido apresentou atividade semelhante ao sólido reduzido por formaldeído, na reação de hidrogenação de tolueno.

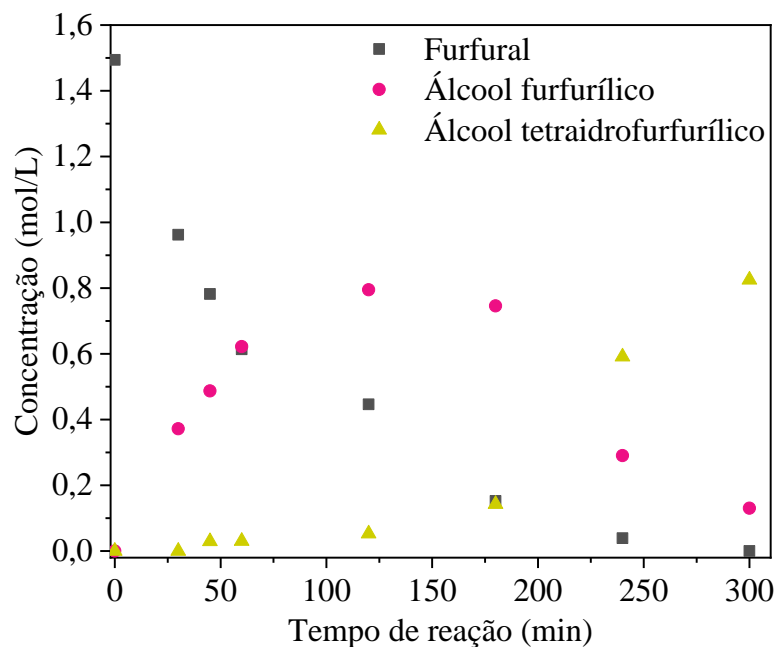
O comportamento do catalisador de Ru pode ser melhor compreendido nas Figuras 50 e 51. A Figura 50 apresenta a concentração de FUR, FA e THFA ao longo da reação, e a Figura 51 mostra a progressão dos valores de conversão de FUR e da seletividade a FA e a THFA.

É possível observar que a concentração de FA aumenta até atingir um valor máximo, por volta de 2 horas de reação. A partir desse instante, à medida que a concentração de FA diminui, THFA começa a despontar como produto. O perfil de concentração de FA é típico de um intermediário, e corrobora a hipótese de continuidade da reação de hidrogenação ao longo do tempo.

Comparando-se o desempenho dos metais Pd e Ru, observa-se que a concentração de FA demorou mais tempo para atingir seu valor máximo com o catalisador de Ru. Além disso, nota-se uma evolução gradual da conversão de FUR, que alcança sua totalidade ao final das 5 horas de reação. Isso se deve ao fato de que a taxa inicial de reação para esse catalisador é cerca de 1,6 vezes menor que a observada com o catalisador de Pd (Tabela 15).

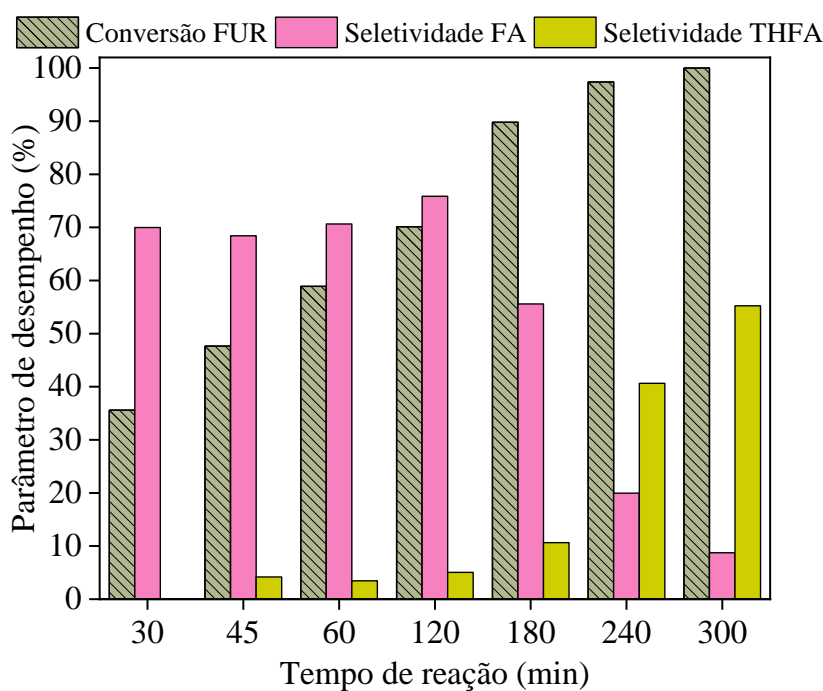
Uma vez que os sítios $Ru^{+\delta}$ favorecem a seletividade a produtos intermediários em reações consecutivas de hidrogenação (MAZZIERI et al., 2003), a presença de espécies não reduzidas de Ru pode ter contribuído para a formação de FA nas primeiras horas de reação. Além disso, segundo as conclusões de TAIMOOR e PITAULT (2011) sobre a cinética da reação de hidrogenação de tolueno, existem dois tipos de sítios ativos disponíveis: sítios metálicos, ocupados pelas moléculas de H_2 , e sítios dependentes da interação metal-suporte, ocupados pelas moléculas do reagente a ser hidrogenado. Portanto, de certa forma, os autores reforçam a importância da presença de espécies não reduzidas em reações catalíticas de hidrogenação.

Figura 50 - Concentrações de furfural, álcool furfurílico e álcool tetraidrofurfurílico ao longo da reação catalisada por 5% Ru/Nb₂O₅. Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H₂, 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.



Fonte: autoria própria.

Figura 51 - Conversão de furfural (FUR) e seletividade a álcool furfurílico (FA) e a álcool tetraidrofurfurílico (THFA) ao longo da reação catalisada por 5% Ru/Nb₂O₅. Condições reacionais: 150°C, 5 MPa de H₂, 300 mg de catalisador, 1000 rpm, 2-propanol como solvente, FUR = 1,5 mol/L no início da reação.



Fonte: autoria própria.

Como explicado na Metodologia (seção 4.3), a quantificação das alíquotas pode ser realizada de maneira satisfatória apenas depois de 30 minutos de reação, após o estabelecimento de um regime de agitação eficiente. Sendo assim, não foi possível acompanhar precisamente a formação de FA na reação catalisada por Pd. Essa reação foi muito rápida e é provável que o FA tenha sido formado já nos primeiros minutos, sendo hidrogenado para THFA nos instantes posteriores. Dessa forma, em posse das informações apresentadas, o catalisador Pd/Nb₂O₅ não seria recomendável para um processo de produção de FA, sendo mais viável para a produção de THFA.

O catalisador de Ru, por outro lado, apresenta um comportamento interessante tanto para a obtenção de FA quanto de THFA. Caso se queira produzir FA, é possível realizar uma reação mais curta, de aproximadamente 2 horas, na qual seria possível manter a seletividade a FA próxima a 70%. Por outro lado, caso se queira produzir THFA, é possível estender o tempo de reação para 5 horas ou mais, alcançando-se seletividade a THFA superior a 50%.

Com relação às espécies formadas, considerando-se apenas FUR, FA e THFA para os cálculos, obteve-se um balanço de carbono de 64% (Tabela 15), o que indica que ocorreu a formação de outros subprodutos. A seletividade está relacionada com as propriedades físico-químicas do material, especialmente na superfície, local onde ocorre a reação catalítica. Os resultados de TPD-NH₃ demonstraram um aumento da acidez após a impregnação do Ru, bem como uma modificação da distribuição da força dos sítios ácidos. Assim, é provável que a presença de espécies de Ru^{+δ} possa ter influenciado as propriedades ácidas desse catalisador, tendo como consequência a formação de subprodutos. Além disso, ressalta-se que o catalisador Ru/Nb₂O₅ demonstrou ser muito ativo em reação, o que também favorece a diversificação das rotas reacionais.

É possível realizar uma comparação entre o desempenho do metal Ru neste trabalho e o desempenho relatado em outros trabalhos relacionados à conversão catalítica de furfural.

YUAN et al. (2015) utilizaram catalisadores de Ru/Zr-MOFs em reação conduzida à temperatura ambiente (20°C) e pressão de H₂ de 0,5 MPa, por 4 horas. Todos os catalisadores avaliados apresentaram seletividades a FA próximas a 100%. O catalisador que apresentou melhor atividade catalítica foi o Ru/UiO66, com 94,9% de conversão de FUR.

ALDOSARI et al. (2016) avaliaram o desempenho dos catalisadores bimetálicos Pd-Ru/TiO₂, variando-se a razão Ru/Pd. Observou-se que quanto maior o teor mássico de Ru no catalisador, maior a seletividade a FA, porém menor a conversão de FUR. Em reação à temperatura ambiente e 0,3 MPa de H₂, o catalisador monometálico 5 wt% Ru/TiO₂ foi 100% seletivo a FA, mas forneceu apenas 8% de conversão de FUR.

YANG et al. (2016a) estudaram catalisadores de Ru/Al-MIL-53, avaliando o efeito de diferentes ligantes na reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico. Em reação realizada a 20°C e 0,5 MPa H₂, todos os materiais testados forneceram seletividade total a FA, com conversões de FUR bem distintas para cada catalisador, variando entre 3 e 100%.

Dessa forma, é possível concluir que a conversão de FUR obtida com catalisadores de Ru pode variar muito, não sendo necessariamente completa, como se verificou com o catalisador Ru/Nb₂O₅. No entanto, observa-se que há uma tendência muito forte de que esse metal seja muito seletivo para a formação de álcool furfurílico, o que se verificou parcialmente neste trabalho. De fato, nas primeiras 2 horas de reação, a seletividade a FA foi expressiva, porém a reação prosseguiu originando THFA e outros produtos minoritários. A presença do suporte ácido, os métodos de impregnação e redução, bem como as condições reacionais empregadas foram fatores decisivos para estabelecer o comportamento catalítico do sólido Ru/Nb₂O₅.

De modo geral, os resultados de TPD-NH₃ mostraram que todos os catalisadores apresentam densidade de sítios ácidos igual ou superior à apresentada pelo Nb₂O₅. A acidez presente nos catalisadores torna-os bifuncionais, pois contêm sítios metálicos e ácidos em sua composição. Assim, esses materiais são capazes de promover diferentes rotas reacionais e, consequentemente, originar diferentes produtos (ROBINSON; HENSLEY; MEDLIN, 2016). O que se verificou neste estudo é que, mesmo que os catalisadores possam ser considerados bifuncionais, a hidrogenação de furfural ocorreu em maior ou menor extensão com todos os metais. O composto 2-metilfurano, produto de hidrodesoxigenação, foi observado em meio reacional apenas com o catalisador de Pd, porém com seletividade inferior a 5%. Ainda assim, não se pode descartar a contribuição da acidez para a formação dos demais subprodutos, identificados por meio da análise de CG-MS.

5.3.5. Subprodutos identificados a partir da análise de CG-MS

Durante a quantificação das alíquotas por CG, observou-se que em todas as reações realizadas foi identificada a presença de um pico no cromatograma, após cerca de 9,4 min de corrida. Dentre os padrões disponíveis para quantificação, nenhum deles apresentava um pico nesse instante.

A presença de um composto não identificado no meio reacional foi a motivação para a realização das análises de CG-MS. Os resultados fornecidos pelo banco de dados do equipamento, combinados ao conhecimento sobre rotas reacionais envolvendo furfural na

presença de catalisadores bifuncionais, possibilitaram a identificação de alguns dos subprodutos encontrados. Além disso, foi possível solucionar a questão referente ao composto anteriormente desconhecido. A Tabela 16 reúne os subprodutos identificados por CG-MS, os quais possuem maior probabilidade de estarem presentes em meio reacional. Os cromatogramas obtidos nas análises de CG-MS encontram-se no Apêndice A.

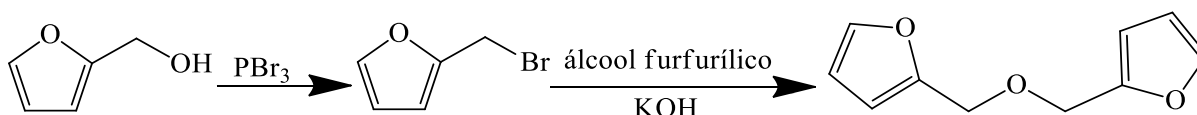
Tabela 16 - Subprodutos de reação identificados através das análises de CG-MS, realizadas para a alíquota final de reação (5 h)

Material	Tempo (min)	Provável subproduto	CAS#
Nb ₂ O ₅	8,58	éter difurfurílico	4437-22-3
5% Ni/Nb ₂ O ₅	8,60	éter difurfurílico	4437-22-3
10% Ni/Nb ₂ O ₅	8,60	éter difurfurílico	4437-22-3
15% Ni/Nb ₂ O ₅	8,60	éter difurfurílico	4437-22-3
20% Ni/Nb ₂ O ₅	8,62	éter difurfurílico	4437-22-3
20% Cu/Nb ₂ O ₅	8,58	éter difurfurílico	4437-22-3
5% Pd/Nb ₂ O ₅	6,89	2-metiltetraidrofurano	96-47-9
	8,58	éter difurfurílico	4437-22-3
	9,39	2-metiltetraidro-2-furanol	7326-46-7
	9,46	2-pentanona	107-87-9
5% Ru/Nb ₂ O ₅	8,52	1,2-pentanodiol	5343-92-0
	8,58	éter difurfurílico	4437-22-3
	9,11	propilenoglicol	57-55-6
	9,41	2-metiltetraidro-2-furanol	7326-46-7

Fonte: autoria própria.

O subproduto presente em todas as reações é o éter difurfurílico. Esse composto é amplamente utilizado na indústria alimentícia, pois possui um odor semelhante a café, noz, terra e cogumelo. É atualmente sintetizado a partir de FA em um processo de duas etapas composto por bromação seguido de eterificação, como apresentado na Figura 52. No entanto, esse método apresenta riscos ambientais significativos, e busca-se uma abordagem alternativa que seja ambientalmente favorável (YANG et al., 2017).

Figura 52 - Atual rota de produção industrial de éter difurfurílico.



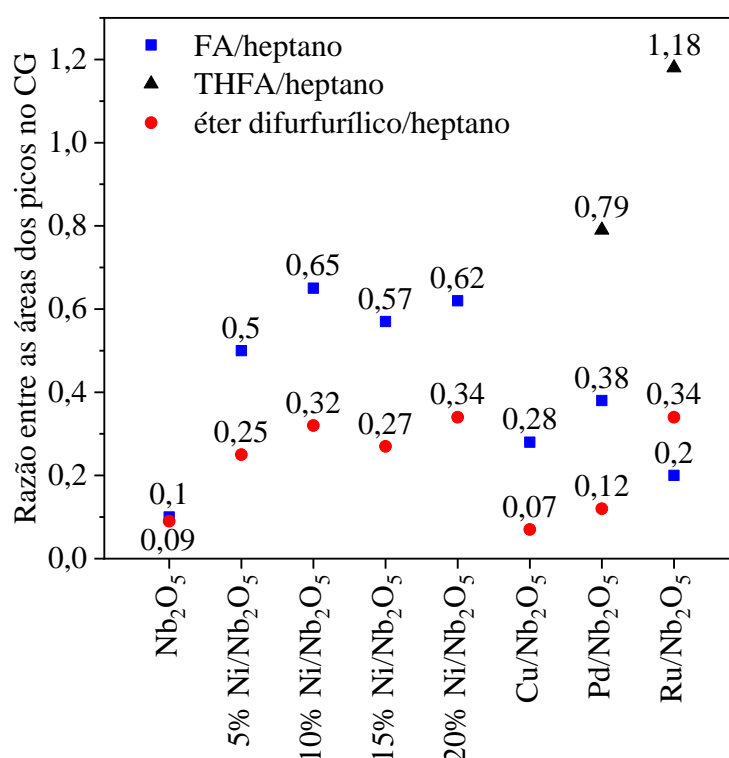
Fonte: adaptado de YANG et al. (2017).

Embora seja utilizado na indústria, considerando o propósito de preparar alíquotas para quantificação cromatográfica, éter difurfurílico não se encontra comercialmente disponível (O'DRISCOLL; LEAHY; CURTIN, 2017). Assim, não foi possível contabilizá-lo nos cálculos de balanço de carbono.

É possível encontrá-lo como subproduto em reações de hidrogenação de furfural. JACKSON et al. (2018) estudaram a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase vapor catalisada por $\text{CuO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, em reator de leito empacotado, e encontraram 6,1% de rendimento de éter difurfurílico. Segundo os autores, a formação de éter difurfurílico pode ser atribuída à atividade separada dos sítios ácidos presentes no catalisador, que possibilitam a reação de eterificação de FA. As análises de TPD- NH_3 confirmaram que todos os catalisadores possuem sítios ácidos em sua superfície, provenientes do suporte Nb_2O_5 . Sugere-se, portanto, que a presença desses sítios tenha favorecido a ocorrência da eterificação de uma parcela do álcool furfurílico formado, produzindo o éter difurfurílico em meio reacional.

A Figura 53 traz as áreas relativas de FA, THFA e éter difurfurílico obtidas neste trabalho, no instante final da reação (5 h). É possível observar que o éter difurfurílico é um produto relevante em meio reacional, especialmente em sistemas com catalisadores de Ni e Ru.

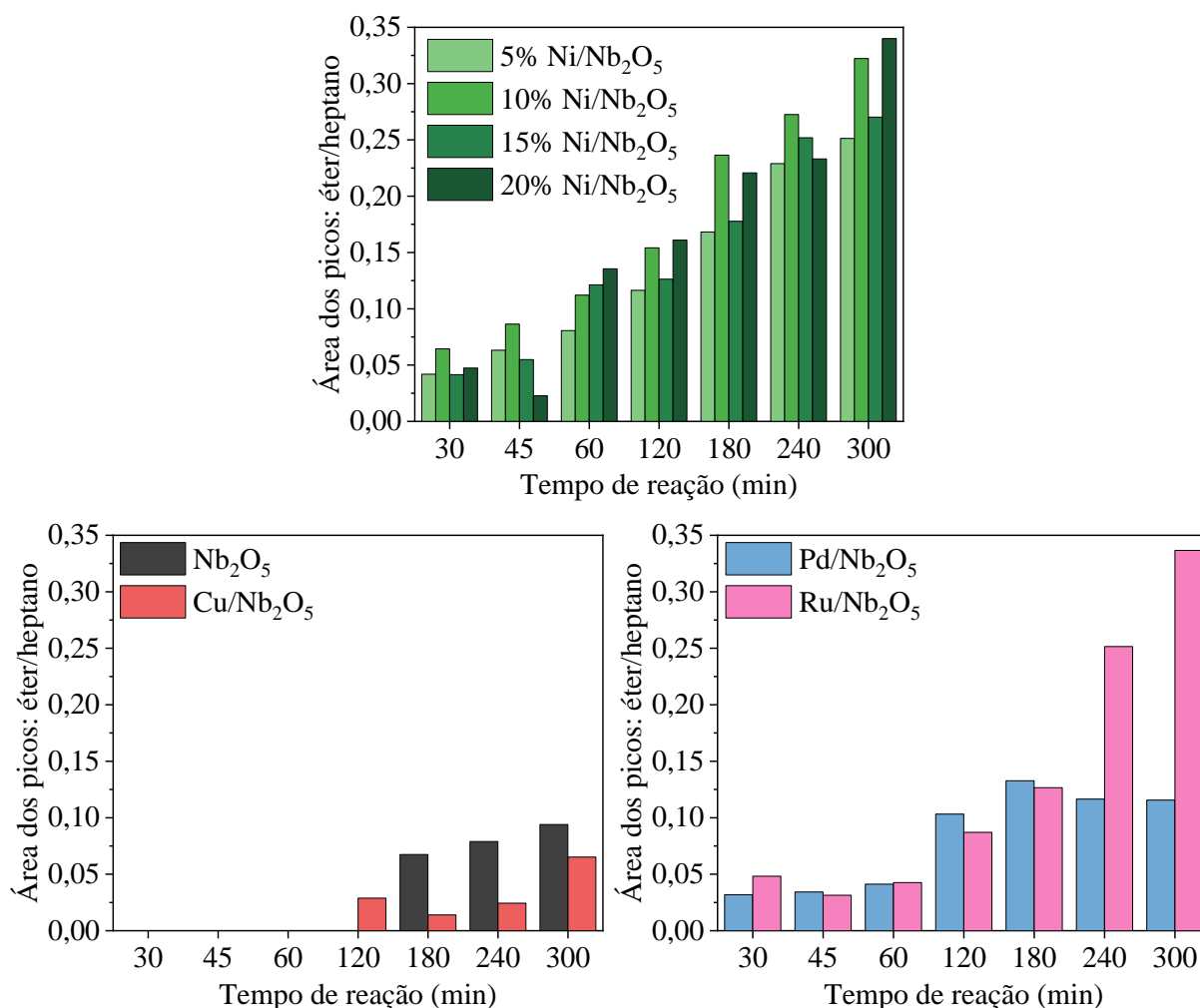
Figura 53 - Áreas relativas de FA, THFA e éter difurfurílico, com relação ao padrão interno heptano, identificadas por CG após 5 h de reação.



Fonte: autoria própria.

De modo geral, observou-se que a área de seus picos com relação aos do heptano (padrão interno) crescia com o tempo de reação. A Figura 54 demonstra esse comportamento.

Figura 54 - Áreas relativas de éter difurfurílico, com relação ao padrão interno heptano, identificadas por CG ao longo das 5 h de reação.



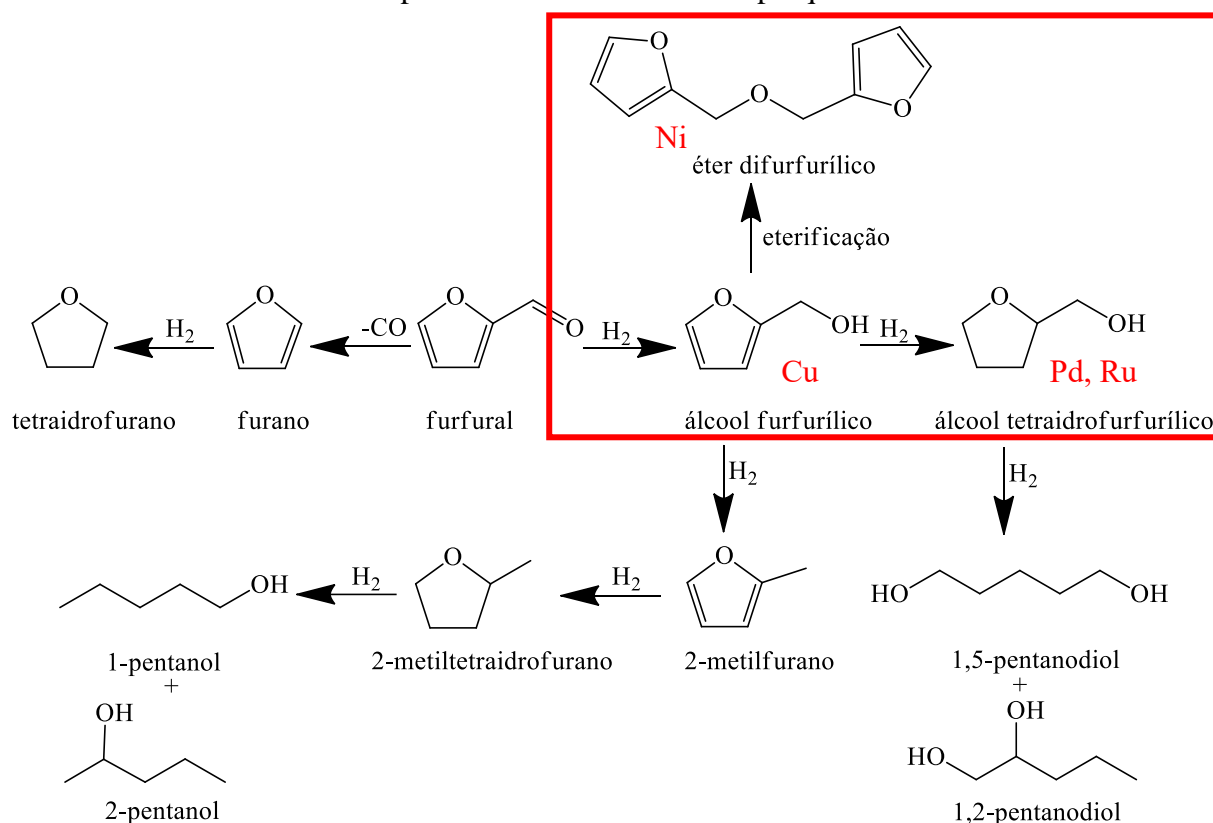
Fonte: autoria própria.

Um estudo dedicado à obtenção desse composto pode ser promissor e de interesse para a indústria alimentícia. Não obstante, a purificação desse éter e sua produção em larga escala possibilitam a incorporação de mais um produto ao portfólio de biorrefinarias, um dos objetivos deste trabalho.

A Figura 55 abrange diversas rotas reacionais que podem ocorrer quando furfural se encontra na presença de H₂. Na região destacada em vermelho, estão os produtos encontrados nesta pesquisa. Todos os catalisadores formaram FA, porém cada metal apresentou um comportamento distinto. Os catalisadores de Ni forneceram seletividade de 50% a 70% ao FA,

e as análises de CG-MS sugerem que o éter difurfurílico foi um subproduto muito relevante em reação. Já o catalisador de Cu foi o mais seletivo a FA. Por fim, os catalisadores de Pd e Ru foram os únicos que, ao final de 5 horas, foram preferencialmente seletivos a THFA.

Figura 55 - Diferentes rotas de reação envolvendo furfural na presença de H₂, com destaque aos produtos encontrados nesta pesquisa.



Fonte: adaptado de JACKSON et al. (2018).

Em linhas gerais, é possível estabelecer comparações com os trabalhos prévios em que a nióbia foi utilizada como suporte catalítico na reação de hidrogenação de furfural. Nesta pesquisa, a conversão de furfural variou significativamente (entre 15 e 100%), em função da natureza do metal suportado e de seu teor mássico. Da mesma forma, a influência do metal suportado também se fez importante nos resultados da literatura: enquanto JOUVE et al. (2019) reportaram conversão completa de furfural com Pt/Nb₂O₅, ROJAS et al. (2008) atingiram 65% de conversão com Ir/Nb₂O₅, após a otimização de diversos parâmetros reacionais. As condições reacionais, em especial a temperatura, também demonstraram ser fundamentais na seletividade do sistema. Nas reações desta pesquisa, realizadas a 150°C, furano não se apresentou como um produto relevante. Já no trabalho de AN et al. (2013), furano despontou como principal produto em reação a 200°C, com o catalisador Pt/Nb₂O₅.

Alguns paralelos podem ser traçados com relação aos produtos obtidos por JOUVE et al. (2019). Utilizando Pt, um metal notadamente ativo em reações de hidrogenação, os autores identificaram a formação de THFA em meio reacional após 30 minutos. Resultado semelhante foi obtido com o catalisador de Pd/Nb₂O₅ nesta pesquisa.

JOUVE et al. (2019) identificaram em reação a presença de 2-(dietoximetil)furano, reportadamente formado em sítios ácidos na presença de solventes alcóolicos de cadeia curta. Os autores também identificaram 1,2-pentanodiol e 1,5-pentanodiol, formados pela quebra da ligação C–O no THFA, além de 1-pentanol, produto da hidrodesoxigenação dos dióis, ou então da hidrodesoxigenação do THFA seguida da quebra da ligação C–O. Pequenas quantidades de 2-metilfurano e 2-metiltetraidrofurano foram observadas. Conclui-se, portanto, que a presença da acidez da nióbia contribuiu para a formação desses subprodutos.

Da mesma forma, com os catalisadores deste trabalho, foram obtidos alguns subprodutos minoritários com Pd e Ru (incluindo 2-metilfurano, 2-metiltetraidrofurano e 1,2-pentanodiol), mas o destaque permaneceu com o éter difurfurílico, formado em quantidade relevante em todas as reações, fruto do papel dos sítios ácidos. Assim como reportaram LUO et al. (2013) e GABRIEL et al. (2020), metais suportados em nióbia podem ser alternativas viáveis em reações de caráter bifuncional. Muito ainda pode ser explorado nesse quesito, visto que esta é uma linha de pesquisa em grande parte inédita. Espera-se que as informações deste trabalho possam contribuir para o futuro desenvolvimento do tema, além de trazerem novos questionamentos a serem desvendados.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos permitiram a avaliação do desempenho do Nb_2O_5 como suporte e dos metais Ni, Cu, Pd e Ru como constituintes da fase ativa em catalisadores para a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico em fase líquida. Os testes catalíticos realizados, em combinação com as técnicas de caracterização empregadas, forneceram as informações necessárias para avaliar a influência do suporte e da natureza metálica.

Análises preliminares de caracterização foram tomadas como base para a determinação da temperatura de calcinação do suporte, bem como do pH em que a impregnação úmida deveria ser conduzida para garantir a adsorção das espécies metálicas.

Os sólidos sintetizados apresentaram teor metálico próximo ao esperado, com exceção do catalisador Pd/ Nb_2O_5 , segundo a análise de EDS. Não foi identificada a presença de cloro em nenhum dos materiais, um indicativo de que a lavagem com água deionizada durante o teste de cloreto foi eficiente.

O sólido Nb_2O_5 , obtido a partir da calcinação de ácido nióbico a 400°C , possui área superficial específica satisfatória para aplicação como suporte, uma vez que se apresentou como sólido não-cristalino. De fato, as análises de DRX indicaram que essa propriedade estrutural foi mantida em todos os catalisadores sintetizados, os quais apresentaram área superficial específica acima de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, com exceção do Cu/ Nb_2O_5 .

Com relação a esse sólido, os resultados de BET, BJH e DRX forneceram evidências da ocorrência de um acentuado bloqueio de poros. Além disso, as composições atômicas fornecidas pelas análises de EDS e XPS indicaram que uma parcela das partículas de Cu não se encontra na superfície, mas sim em camadas mais profundas. Essa configuração está aparentemente restrita ao catalisador de Cu.

O aumento do teor de Ni refletiu-se em uma redução da área superficial específica. Os resultados de BET, BJH e DRX indicaram a ocorrência de um bloqueio mais acentuado dos poros no catalisador 15% Ni/ Nb_2O_5 .

Os catalisadores de metais nobres (Pd e Ru) apresentaram área superficial específica próxima a do suporte, e seus respectivos difratogramas sugerem que o método de redução empregado, via adição de formaldeído, contribuiu para a formação de partículas metálicas pequenas, facilitando a dispersão e minimizando os impactos da impregnação metálica sobre a área superficial específica.

Todos os catalisadores apresentaram grau de redução superior a 90%, com exceção do Ru/ Nb_2O_5 . Os resultados de TPR e XPS indicaram a presença de $\text{Ru}(\text{OH})_3$ e RuO_2 em sua

superfície. Sendo assim, é possível afirmar que o método de redução por formaldeído não foi totalmente eficiente para o Ru, assim como foi para o Pd.

Metais básicos (Ni e Cu) foram reduzidos a 400°C, temperatura que se demonstrou suficientemente alta para garantir a redução dos sólidos sem cristalizá-los. Entretanto, todos os catalisadores foram sujeitos a oxidação quando manipulados em atmosfera aberta, mesmo após a etapa de passivação, levando à presença de óxidos em sua superfície, como indicaram os resultados de TPR e XPS.

Em linhas gerais, os resultados dos testes catalíticos indicaram que a natureza do metal é de suma importância para a conversão e a seletividade observadas. Ressalta-se ainda que o solvente 2-propanol não foi consumido ao longo das reações.

Os catalisadores de Ni (salvo o sólido 20% Ni) demonstraram ser preferencialmente seletivos ao álcool furfurílico, e não foram observados em meio reacional furano, 2-metilfurano ou álcool tetraidrofurfurílico. A taxa inicial de reação, bem como a conversão de furfural, cresceram com o aumento do teor metálico, porém o bloqueio de poros na superfície catalítica demonstrou influenciar negativamente a atividade, como observado no sólido 15% Ni/Nb₂O₅.

O sólido contendo 20% Ni foi o único que apresentou indícios da presença de uma segunda espécie não reduzida. Além disso, apresentou leves distorções quanto ao perfil de sítios ácidos, em comparação ao suporte. Tal característica provavelmente influenciou o desempenho desse catalisador, menos seletivo a álcool furfurílico que os demais catalisadores de Ni.

Em decorrência de suas propriedades texturais, o sólido Cu/Nb₂O₅ foi muito pouco ativo em reação, fornecendo uma conversão de furfural de apenas 15%, a menor dentre todos os catalisadores. No entanto, forneceu alta seletividade a álcool furfurílico.

O catalisador Pd/Nb₂O₅ demonstrou ser o mais ativo dentre os materiais testados, fornecendo alta taxa inicial de reação e conversão completa de furfural. Contudo, sua expressiva atividade permitiu a diversificação das rotas reacionais e a formação de outros subprodutos, em especial o álcool tetraidrofurfurílico.

O catalisador Ru/Nb₂O₅ também forneceu 100% de conversão de furfural ao final das 5 horas de reação. Com relação à seletividade, seu comportamento desperta interesse. Nas primeiras 2 horas de reação, demonstrou ser altamente seletivo a álcool furfurílico, momento a partir do qual se verificou a formação de álcool tetraidrofurfurílico. Sendo assim, com esse catalisador, é possível realizar um controle do tempo de reação de acordo com o produto de hidrogenação que se queira obter.

As análises de TPD-NH₃ indicaram que, em geral, o perfil de acidez do suporte Nb₂O₅ não foi modificado nos catalisadores, e os testes catalíticos reforçaram a influência da

acidez no desempenho observado. Além de subprodutos minoritários identificados em meio reacional, destaca-se a formação de éter difurfurílico. Esse produto é obtido a partir da reação de eterificação do álcool furfurílico, na presença de sítios ácidos.

Sugestões para trabalhos futuros incluem o estudo mais aprofundado da influência da acidez da nióbia em catalisadores suportados para a conversão de furfural. Recomenda-se a realização de tratamentos ácidos no suporte, com o objetivo de avaliar o papel dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis nas rotas de reação identificadas.

Adicionalmente, sugere-se a realização de estudos voltados ao controle da acidez e da área superficial através da manipulação da temperatura de calcinação do ácido nióbico. Como demonstrado nesta pesquisa, a temperatura de calcinação tem profunda influência nas características físico-químicas da nióbia, com impacto direto na seletividade do sistema.

A diversificação das condições reacionais configura-se como um passo essencial para os próximos estudos. Modificações na pressão de H_2 , temperatura, tempo de reação, concentração inicial de reagente e solvente utilizado fornecerão importantes informações quanto ao desempenho dos catalisadores desenvolvidos neste trabalho. Uma possibilidade interessante do ponto de vista prático e ambiental seria explorar a capacidade de o solvente 2-propanol transferir H_2 para o meio reacional. De modo complementar, sugere-se a realização de testes com catalisadores já utilizados, para avaliar sua estabilidade e capacidade de reuso. Em posse desses resultados, estudos cinéticos poderiam ser conduzidos com o intuito de propor mecanismos de reação em fase líquida.

Em virtude das diferentes contribuições de cada metal em termos de conversão e seletividade, catalisadores bimetálicos seriam alternativas vantajosas para a obtenção de álcool furfurílico. Uma combinação promissora, não somente do ponto de vista do desempenho, mas também em termos econômicos, seriam catalisadores de Pd-Cu/Nb₂O₅ e Pd-Ni/Nb₂O₅. O Pd demonstrou ser muito ativo em reação, enquanto Cu e Ni (em teores mais baixos) possibilitaram alta seletividade a álcool furfurílico. O catalisador de Cu/Nb₂O₅ também pode ser promissor, caso suas características texturais sejam aprimoradas. Sólidos com partículas de Cu menores podem elevar a atividade a níveis comparáveis aos demais sólidos testados. Isso pode ser feito através do aperfeiçoamento das técnicas de síntese e ativação para esse metal, especificamente.

Finalmente, considerando-se as múltiplas rotas reacionais que podem ser obtidas a partir da conversão de furfural, sugere-se a otimização de processos, com relação à escolha do catalisador e das condições reacionais, visando a obtenção de diferentes produtos, incluindo álcool furfurílico, álcool tetraidrofurfurílico, furano, 2-metilfurano e éter difurfurílico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADU-MENSAH, D.; MEI, D.; ZUO, L.; ZHANG, Q.; WANG, J. A review on partial hydrogenation of biodiesel and its influence on fuel properties. **Fuel**, v. 251, p. 660–668, 2019.

AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GARCÍA-SANCHO, C.; MAIRELES-TORRES, P.; ARIAS, P. L. Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N₂ stripping. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 7, p. 1402–1406, 2013.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Hydrogenation of glucose and fructose into hexitols over heterogeneous catalysts: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 96, p. 341–352, 2019.

ALDOSARI, O. F.; IQBAL, S.; MIEDZIAK, P. J.; BRETT, G. L.; JONES, D. R.; LIU, X.; EDWARDS, J. K.; MORGAN, D. J.; KNIGHT, D. K.; HUTCHINGS, G. J. Pd–Ru/TiO₂ catalyst – an active and selective catalyst for furfural hydrogenation. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 1, p. 234–242, 2016.

AN, K.; MUSSELWHITE, N.; KENNEDY, G.; PUSHKAREV, V. V.; ROBERT BAKER, L.; SOMORJAI, G. A. Preparation of mesoporous oxides and their support effects on Pt nanoparticle catalysts in catalytic hydrogenation of furfural. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 392, n. 1, p. 122–128, 2013.

BANERJEE, A.; MUSHRIF, S. H. Investigating reaction mechanisms for furfural hydrodeoxygenation on Ni and the effect of boron doping on the activity and selectivity of the catalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 32, p. 18383–18394, 2018.

BERTEAU, P.; DELMON, B. Modified aluminas: relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. **Catalysis today**, v. 5, n. 2, p. 121–137, 1989.

BESSON, M.; GALLEZOT, P.; PINEL, C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 3, p. 1827–1870, 2014.

BHANUCHANDER, P.; PRIYA, S. S.; KUMAR, V. P.; HUSSAIN, S.; PETHAN RAJAN, N.; BHARGAVA, S. K.; CHARY, K. V. R. Direct hydrogenolysis of glycerol to biopropanols over metal phosphate supported platinum catalysts. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 4, p. 845–855, 2017.

BHOGESWARARAO, S.; SRINIVAS, D. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 327, p. 65–77, 2015.

BIRADAR, N. S.; HENGNE, A. M.; BIRAJDAR, S. N.; NIPHADKAR, P. S.; JOSHI, P. N.; RODE, C. V. Single-pot formation of THFAL via catalytic hydrogenation of FFR over Pd/MFI catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 272–281, 2014.

BRAYNER, R.; VIAU, G.; M DA CRUZ, G.; FIÉVET-VINCENT, F.; FIÉVET, F.; BOZON-VERDURAZ, F. Preparation, characterization and reactivity of Pd/Nb₂O₅ catalysts in hexa-1,5-diene hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 57, p. 187–192, 2000.

BYKOVA, M. V.; ERMAKOV, D. Y.; KAICHEV, V. V.; BULAVCHENKO, O. A.; SARAIEV, A. A.; LEBEDEV, M. Y.; YAKOVLEV, V. A. Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: guaiacol hydrodeoxygenation study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113–114, p. 296–307, 2012.

CAI, C. M.; ZHANG, T.; KUMAR, R.; WYMAN, C. E. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 1, p. 2–10, 2014.

CAI, Q. X.; WANG, J. G.; WANG, Y. G.; MEI, D. Mechanistic insights into the structure-dependent selectivity of catalytic furfural conversion on platinum catalysts. **AIChE Journal**, v. 61, n. 11, p. 3812–3824, 2015.

CHEN, B.; LI, F.; HUANG, Z.; YUAN, G. Tuning catalytic selectivity of liquid-phase hydrogenation of furfural via synergistic effects of supported bimetallic catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p. 23–29, 2015.

CHOHFI, F.; VALENÇA, G. Novos produtos e energia a partir de biomassa, uma matéria prima abundante e renovável para o Brasil. **Revista Agrogeoambiental**, v. 1, n. 1, p. 80–90, 2009.

DE LIMA, Letícia Franco. **Efeito de tratamentos ácidos aplicados a catalisadores à base de nióbio sobre o desempenho catalítico na reação de desidratação da xilose a furfural**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.

DE LIMA, L. F.; LIMA, J. L. M.; JORQUEIRA, D. S. S.; LANDERS, R.; MOYA, S. F.; SUPPINO, R. S. Use of amorphous Nb₂O₅ and Nb₂O₅/Al₂O₃ as acid catalysts for the dehydration of xylose to furfural. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 2021.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura – aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, 60 p.

ELEY, D. D., PINES, H., WEISZ, P. B. Advances in catalysis. Massachusetts: Academic Press, 1967, 442 p.

ERTL, G., KNÖZINGER, H., SCHÜTH, F., WEITKAMP, J. Handbook of heterogeneous catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, 3865 p.

ESTEVEZ, L. M.; BRIJALDO, M. H.; OLIVEIRA, E. G.; MARTINEZ, J. J.; ROJAS, H.; CAYTUERO, A.; PASSOS, F. B. Effect of support on selective 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation towards 2,5-dimethylfuran over copper catalysts. **Fuel**, v. 270, p. 117524, 2020.

ESTRADA, G. O. D.; BLANCO, A. L. P.; DA SILVA, J. F. M.; ALONSO, C. G.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; CARDOZO-FILHO, L.; DE SOUZA, R. O. M. A.; E MIRANDA, L. S. M. Pd/Nb₂O₅: efficient supported palladium heterogeneous catalyst in the production of key intermediates for the synthesis of ‘sartans’ via the Suzuki reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 9, p. 1089–1093, 2012.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. M. Catálise heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007, 548 p.

FLORENTINO, A.; CARTRAUD, P.; MAGNOUX, P.; GUINET, M. Textural, acidic and catalytic properties of niobium phosphate and of niobium oxide: influence of the pretreatment temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 89, n. 2, p. 143–153, 1992.

FLORES, Karen Aline Valter. **Modelagem cinética da redução à temperatura programada de catalisadores metálicos**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. Rio de Janeiro: LTC, 2009, 854 p.

FU, Z.; WANG, Z.; LIN, W.; SONG, W.; LI, S. High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor. **Applied Catalysis A: General**, v. 547, p. 248–255, 2017.

FULAJTÁROVA, K.; SOTÁK, T.; HRONEC, M.; VÁVRA, I.; DOBROCKA, E.; OMASTOVÁ, M. Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd–Cu catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 78–85, 2015.

GABRIEL, C. B.; CANHACI, S. J.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A. Aviation biofuel range cycloalkane from renewables: Liquid-phase catalytic conversion of menthol on niobia-supported catalysts. **Fuel**, v. 277, n. 118288, 2020.

GANZAROLI, Daiana Rezende. **Hidrogenação do tolueno em fase líquida com catalisadores de Ni e Ru suportados em alumina: efeitos do pH e da natureza do agente redutor empregados na preparação dos sólidos por impregnação úmida**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

GARCÍA-SANCHO, C.; AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GÜEMEZ, M. B.; MAIRELES-TORRES, P. Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, p. 1–10, 2014. a.

GARCÍA-SANCHO, C.; RUBIO-CABALLERO, J. M.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P. Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. **Catalysis Today**, v. 234, p. 119–124, 2014. b.

GHATAK, H. R. Biorefineries from the perspective of sustainability: feedstocks, products, and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4042–4052, 2011.

GNANAKUMAR, E. S.; CHANDRAN, N.; KOZHEVNIKOV, I. V.; GRAU-ATIENZA, A.; RAMOS FERNÁNDEZ, E. V.; SEPULVEDA-ESCRIBANO, A.; SHIJU, N. R. Highly efficient nickel-niobia composite catalysts for hydrogenation of CO₂ to methane. **Chemical Engineering Science**, v. 194, p. 2–9, 2019.

GONG, W.; CHEN, C.; WANG, H.; FAN, R.; ZHANG, H.; WANG, G.; ZHAO, H. Sulfonate group modified Ni catalyst for highly efficient liquid-phase selective hydrogenation of bio-derived furfural. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 11, p. 1617–1620, 2018.

GUPTA, N. K.; FUKUOKA, A.; NAKAJIMA, K. Amorphous Nb₂O₅ as a selective and reusable catalyst for furfural production from xylose in biphasic water and toluene. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2430–2436, 2017.

HARA, M.; NAKAJIMA, K.; KAMATA, K. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 4903–4924, 2015.

HERNÁNDEZ MEJÍA, C.; VOGT, C.; WECKHUYSEN, B. M.; DE JONG, K. P. Stable niobia-supported nickel catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide to hydrocarbons. **Catalysis Today**, v. 343, p. 56–62, 2020.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. Porto Alegre: Bookman, 2009, 1056 p.

HOSSAIN, S.; THEODOROPOULOS, C.; YOUSUF, A. Techno-economic evaluation of heat integrated second generation bioethanol and furfural coproduction. **Biochemical Engineering Journal**, v. 144, p. 89–103, 2019.

HOUSECROFT, C. E., SHARPE, A. G. *Inorganic chemistry*. Londres: Pearson Education Limited, 2005, 987 p.

HU, F.; WANG, Y.; XU, S.; ZHANG, Z.; CHEN, Y.; FAN, J.; YUAN, H.; GAO, L. Efficient and selective Ni/Al₂O₃ – C catalyst derived from metal – organic frameworks for the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 8, p. 2158–2168, 2019.

HU, X.; WESTERHOF, R. J. M.; DONG, D.; WU, L.; LI, C.-Z. Acid-catalyzed conversion of xylose in 20 solvents: insight into interactions of the solvents with xylose, furfural, and the acid catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 11, p. 2562–2575, 2014.

IIZUKA, T.; OGASAWARA, K.; TANABE, K. Acidic and catalytic properties of niobium pentaoxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 56, n. 10, p. 2927–2931, 1983.

ITO, S.-I.; FUJIMORI, T.; NAGASHIMA, K.; YUZAKI, K.; KUNIMORI, K. Strong rhodium–niobia interaction in Rh/Nb₂O₅, Nb₂O₅–Rh/SiO₂ and RhNbO₄/SiO₂ catalysts: application to selective CO oxidation and CO hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 57, p. 247–254, 2000.

JACKSON, M. A.; WHITE, M. G.; HAASCH, R. T.; PETERSON, S. C.; BLACKBURN, J. A. Hydrogenation of furfural at the dynamic Cu surface of CuOCeO₂/Al₂O₃ in a vapor phase packed bed reactor. **Molecular Catalysis**, v. 445, p. 124–132, 2018.

JAVAID, A.; BILDEA, C. S. Design and control of an integrated furfural hydrogenation plant. **Chemical Engineering & Technology**, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

JIANG, X. Z.; SONG, B. H.; CHEN, Y.; WANG, Y. W. In situ X-ray diffraction studies over nickel particles supported on titania, niobia, and alumina on CO hydrogenation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 102, n. 1, p. 257–265, 1986.

JIN, X.; YIN, B.; XIA, Q.; FANG, T.; SHEN, J.; KUANG, L.; YANG, C. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived substrates to value-added chemicals on dual-function catalysts: opportunities and challenges. **ChemSusChem**, v. 12, n. 1, p. 71–92, 2019.

JOUE, A.; CATTANEO, S.; DELGADO, D.; SCOTTI, N.; EVANGELISTI, C.; NIETO, J. M. L.; PRATI, L. Furfural hydrogenation on modified niobia. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 11, 2019.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.

KOLEY, P.; RAO, B. S.; SABRI, Y. M.; BHARGAVA, S. K.; TARDIO, J.; LINGAIAH, N. Selective conversion of furfural into tetrahydrofurfuryl alcohol using a heteropoly acid-based material as a hydrogenation catalyst. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 9, p. 4768–4779, 2020.

KOSMULSKI, M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 1–61, 2016.

LEAL, Glauco Ferro. **Estudo estrutura-funcionalidade de catalisadores de Ni suportado em Nb₂O₅ e aplicação na conversão catalítica da biomassa lignocelulósica**. 2018. Tese (Doutorado em Química Orgânica e Biológica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

LEAL, G. F.; BARRETT, D. H.; CARRER, H.; FIGUEROA, S. J. A.; TEIXEIRA-NETO, E.; CURVELO, A. A. S.; RODELLA, C. B. Morphological, structural, and chemical properties of thermally stable Ni-Nb₂O₅ for catalytic applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 5, p. 3130–3143, 2019.

LENG, Y. Materials characterization – introduction to microscopic and spectroscopic methods. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, 383 p.

LI, F.; ZHU, W.; JIANG, S.; WANG, Y.; SONG, H.; LI, C. Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Fe₃O₄ modified Ru/carbon nanotubes catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1981–1990, 2019.

LIU, D.; YUAN, P.; LIU, H.; CAI, J.; TAN, D.; HE, H.; ZHU, J.; CHEN, T. Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH₃ adsorption system. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 407–412, 2013.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. De; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio - uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2014.

LOWELL, S., SHIELDS, J. E., THOMAS, M. A., THOMMES, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Nova York: Springer Science+Business Media, 2004, 349 p.

LUO, W.; DEKA, U.; BEALE, A.; R.H. VAN ECK, E.; BRUIJNINCX, P.; WECKHUYSEN, B. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 175–186, 2013.

MAKHUBELA, B. C. E.; DARKWA, J. The role of noble metal catalysts in conversion of biomass and bio-derived intermediates to fuels and chemicals. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 62, n. 1, p. 4–31, 2018.

MARISCAL, R.; MAIRELES-TORRES, P.; OJEDA, M.; SÁDABA, I.; LÓPEZ GRANADOS, M. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 4, p. 1144–1189, 2016.

MAZZIERI, V. A.; ARGENTIE, P. C. L.; COLOMA-PASCUAL, F.; FI, N. S. Effect of chlorine on the properties of Ru/Al₂O₃. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 11, p. 2269–2272, 2003.

MENEZES, Raphael Bezerra de. **Estudo de catalisadores sólidos ácidos contendo nióbio na reação de desidratação de xilose a furfural**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MERAT, N.; GODAWA, C.; GASET, A. High selective production of tetrahydrofurfuryl alcohol: catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 48, p. 145–159, 1990.

MOLINA, M. J. C.; GRANADOS, M. L.; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catalysis Today**, v. 254, p. 90–98, 2015.

MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P.; CAPORALI, S.; BOSSOLA, F. Low-temperature continuous-flow dehydration of xylose over water-tolerant niobia–titania heterogeneous catalysts. **ChemSusChem**, v. 11, n. 20, p. 3649–3660, 2018.

MORGAN, D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 11, p. 1072–1079, 2015.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1993, 261 p.

MOURA, Leonardo Vilar. **Produção de furfural a partir de xilose: obtenção de parâmetros cinéticos e simulação do processo de stripping reativo**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

MUSTARD, D. G.; BARTHOLOMEW, C. H. Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 1, p. 186–206, 1981.

NAKAGAWA, Y.; TAMURA, M.; TOMISHIGE, K. Supported metal catalysts for total hydrogenation of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 60, n. 1, p. 1–9, 2017.

NASCIMENTO, Izabela Lombardi. **Hidrogenação do furfural a álcool furfurílico em fase líquida: efeito das condições reacionais e do método de redução sobre o desempenho de catalisadores de Cu, Ru e Pd suportados em alumina**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

NEROZZI, F. Heterogeneous catalytic hydrogenation. **Platinum Metals Review**, v. 56, n. 4, p. 236–241, 2012.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.

NUNES, C.; MAHENDRASINGAM, A.; SURYANARAYANAN, R. Quantification of crystallinity in substantially amorphous materials by synchrotron X-ray powder diffractometry. **Pharmaceutical Research**, v. 22, n. 11, p. 1942–1953, 2005.

O'DRISCOLL, A; LEAHY, J. J.; CURTIN, T. The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Today**, v. 279, p. 194–201, 2017.

PANAGIOTOPOULOU, P.; MARTIN, N.; VLACHOS, D. G. Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO₂/C catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 392, p. 223–228, 2014.

PARIKH, J.; SRIVASTAVA, S.; JADEJA, G. C. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol using supported nickel – cobalt catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 16138–16152, 2019.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3–4, p. 281–305, 1997.

RANGANATHAN, P. Preliminary techno-economic evaluation of 2G ethanol production with co-products from rice straw. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

RIBEIRO, P. R.; CARVALHO, J. R. M.; GERIS, R.; QUEIROZ, V.; FASCIO, M. Furfural - da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1046–1051, 2012.

ROBINSON, A. M.; HENSLEY, J. E.; MEDLIN, J. W. Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: a review. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 8, p. 5026–5043, 2016.

RODIANSONO, R.; ASTUTI, M. D.; MUJIYANTI, D. R.; SANTOSO, U. T. Selective hydrogenation of sucrose into sugar alcohols over supported raney nickel-based catalysts. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 183–190, 2018.

ROJAS, H.; BORDA, G.; ROSAS, D.; MARTÍNEZ, J. J.; REYES, P. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Ir/Nb₂O₅. Estudio cinético. **DYNA**, v. 75, p. 115–122, 2008.

SALNIKOVA, K. E.; MATVEEVA, V. G.; LARICHEV, Y. V.; BYKOV, A. V.; DEMIDENKO, G. N.; SHKILEVA, I. P.; SULMAN, M. G. The liquid phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Today**, v. 329, p. 142–148, 2019.

SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 477–510, 1995.

SHARMA, R.; DAS, U.; SAMMYNAIKEN, R.; DALAI, A. Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 127–136, 2013.

SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 950–963, 2014.

SHI, Y.; ZHU, Y.; YANG, Y.; LI, Y.-W.; JIAO, H. Exploring furfural catalytic conversion on Cu(111) from computation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 4020–4032, 2015.

SILVA, J. F. L.; SELICANI, M. A.; JUNQUEIRA, T. L.; KLEIN, B. C.; VAZ JÚNIOR, S.; BONOMI, A.; SILVA, J. F. L.; SELICANI, M. A.; JUNQUEIRA, T. L.; KLEIN, B. C.; VAZ JÚNIOR, S.; BONOMI, A. Integrated furfural and first generation bioethanol production: process simulation and techno-economic analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 3, p. 623–634, 2017.

SILVA NETO, Alcino Antunes da. **Modelagem matemática da reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida e em presença de catalisadores de Ru/ α -RuAl₂O₃**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

SINGH, U. K.; VANNICE, M. A. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts - a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 213, n. 1, p. 1–24, 2001.

SITTHISA, S.; RESASCO, D. Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni. **Catalysis Letters**, v. 141, p. 784–791, 2011.

SITTHISA, S.; SOOKNOI, T.; MA, Y.; BALBUENA, P. B.; RESASCO, D. E. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 277, n. 1, p. 1–13, 2011.

SKRODCZKY, K.; ANTUNES, M. M.; HAN, X.; SANTANGELO, S.; SCHOLZ, G.; VALENTE, A. A.; PINNA, N.; RUSSO, P. A. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–11, 2019.

SOUZA, G. M.; VICTORIA, R. L.; JOLY, C. A.; VERDADE, L. M. Bioenergy & Sustainability: bridging the gaps. São Paulo: Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE), 2015, 779 p.

SRIVASTAVA, S.; JADEJA, G. C.; PARIKH, J. Synergism studies on alumina-supported copper-nickel catalysts towards furfural and 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 244–256, 2017.

SUPPINO, Raphael Soeiro. **Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: efeitos do método de impregnação e da adição de solventes ao meio reacional em fase líquida**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

SUPPINO, Raphael Soeiro. **Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em alumina via impregnação úmida**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Partial hydrogenation of benzene on Ru catalysts: effects of additives in the reaction medium. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 9–16, 2013.

SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Influence of noble metals (Pd, Pt) on the performance of Ru/Al₂O₃ based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. **Applied Catalysis A: General**, v. 525, p. 41–49, 2016.

TAIMOOR, A. A.; PITAULT, I. Kinetics of toluene hydrogenation - integrating a dynamic approach regarding catalyst activity. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 102, n. 2, p. 263–282, 2011.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A, General**, v. 133, n. 2, p. 191–218, 1995.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TRAN, S. B. T.; CHOI, H.; OH, S.; PARK, J. Y. Influence of support acidity of Pt/Nb₂O₅ catalysts on selectivity of CO₂ hydrogenation. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 10, p. 2823–2835, 2019.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. Furfural derivatives market - global industry analysis, size, share, growth trends, and forecast 2016-2024. **Taylor-Made Reports Research**, 2016. Disponível em: <https://www.tmrresearch.com/furfural-derivatives-market>. Acesso em: 02 abr. 2019.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Mineral commodity summaries, Virginia, 204 p., 2019.

VAIDYA, P. D.; MAHAJANI, V. V. Kinetics of liquid-phase hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol over a Pt/C catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 17, p. 3881–3885, 2003.

VILLAYERDE, M. M.; BERTERO, N. M.; GARETTO, T. F.; MARCHI, A. J. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 213, p. 87–92, 2013.

WANG, L.; XIAO, F. S. Nanoporous catalysts for biomass conversion. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 24–39, 2015.

WANG, S.; VOROTNIKOV, V.; VLACHOS, D. G. Coverage-induced conformational effects on activity and selectivity: hydrogenation and decarbonylation of furfural on Pd(111). **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 104–112, 2015.

WANG, Y.; ZHAO, D.; RODRÍGUEZ-PADRÓN, D.; LEN, C. Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural. **Catalysts**, v. 9, n. 10, p. 796–829, 2019.

YAN, K.; WU, G.; LAFLEUR, T.; JARVIS, C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663–676, 2014.

YANG, J.; MA, J.; YUAN, Q.; ZHANG, P.; GUAN, Y. Selective hydrogenation of furfural on Ru/Al-MIL-53: a comparative study on the effect of aromatic and aliphatic organic linkers. **RSC Advances**, v. 6, n. 95, p. 92299–92304, 2016. a.

YANG, S.; HAO, Y.; WANG, J.; WANG, H.; ZHENG, Y.; TIAN, H.; LIU, Y.; SUN, B. Selective catalytic dehydration of furfuryl alcohol to 2,2'-difurfuryl ether using a polyoxometalate catalyst. **Scientific Reports**, v. 7, n. 12954, 2017.

YANG, Y.; MA, J.; JIA, X.; DU, Z.; DUAN, Y.; XU, J. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metal modified Ni/Al₂O₃. **RSC Advances**, v. 6, n. 56, p. 51221–51228, 2016. b.

YUAN, Q.; ZHANG, D.; HAANDEL, L. Van; YE, F.; XUE, T.; HENSEN, E. J. .; GUAN, Y. Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 406, p. 58–64, 2015.

ZHANG, Z.; SUN, K.; MA, Y.; LIU, Q.; LI, Q.; ZHANG, S.; WANG, Y.; LIU, Q.; DONG, D.; HU, X. Nanofibers and amorphous Ni/Al₂O₃ catalysts - effect of steric hindrance on hydrogenation performance. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, p. 4510–4514, 2019.

8. APÊNDICE

8.1. APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS REFERENTES À ANÁLISE DE CG-MS

Figura A1 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o suporte Nb_2O_5 .

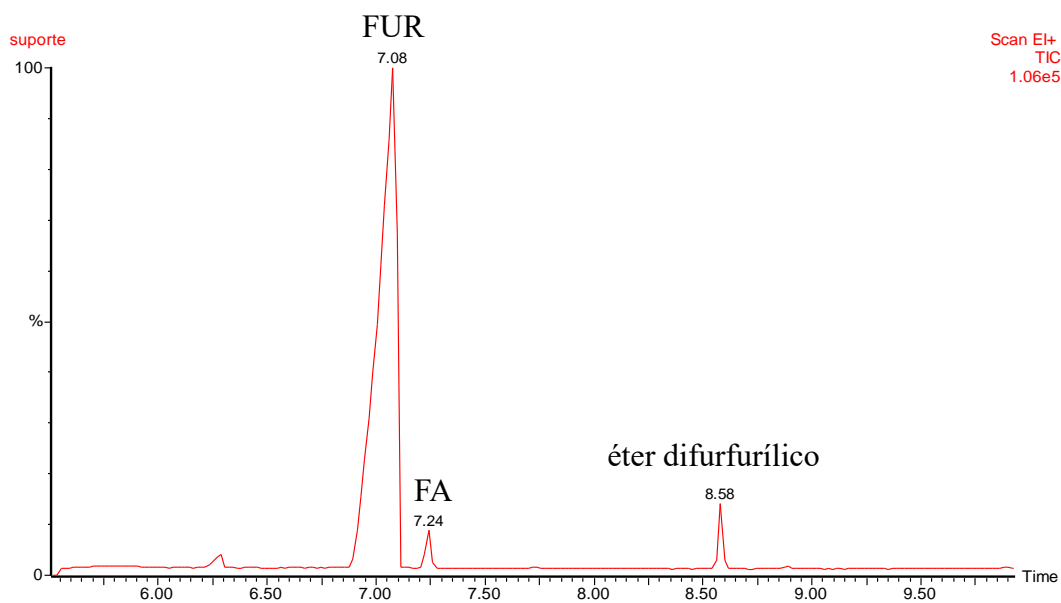


Figura A2 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 5% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

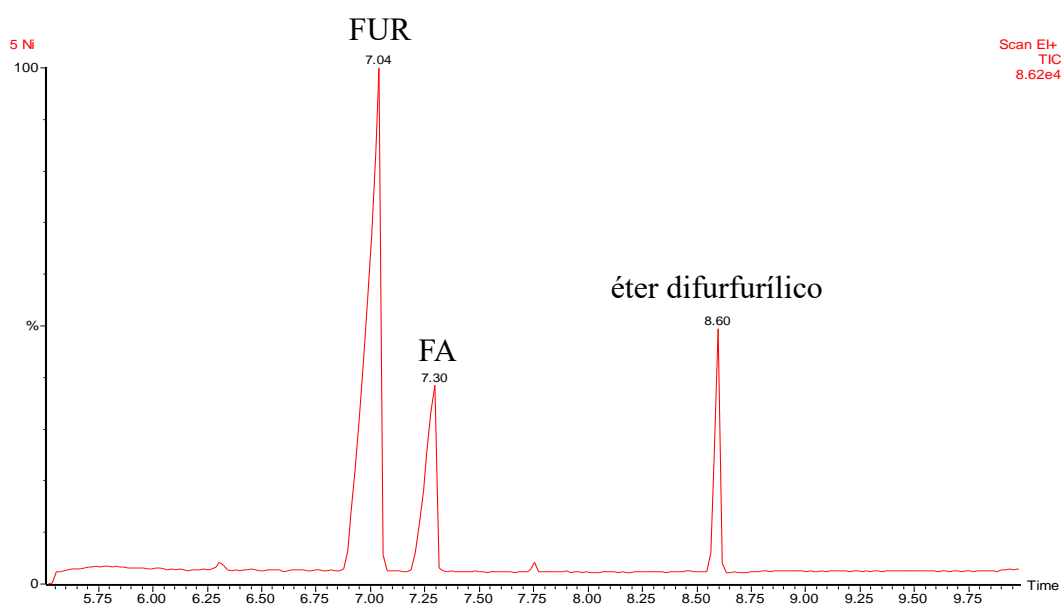


Figura A3 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 10% Ni/Nb₂O₅.

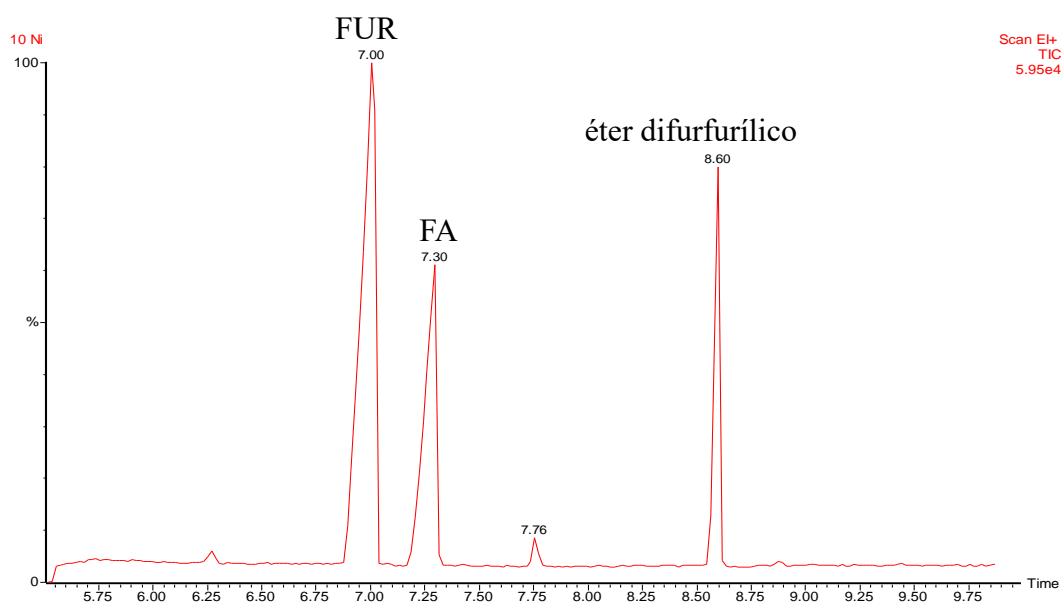


Figura A4 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 15% Ni/Nb₂O₅.

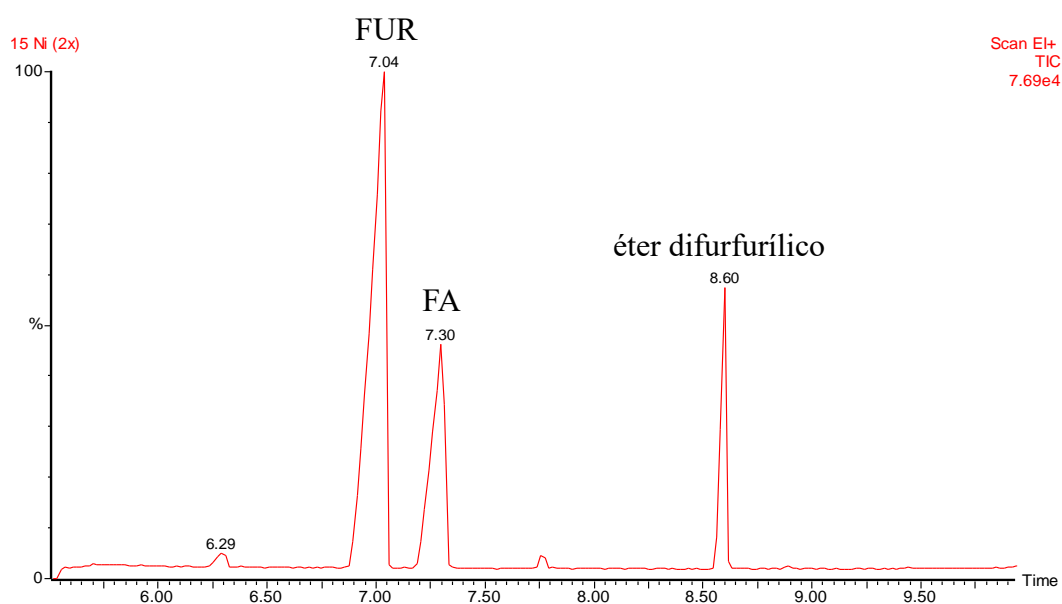


Figura A5 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 20% Ni/Nb₂O₅.

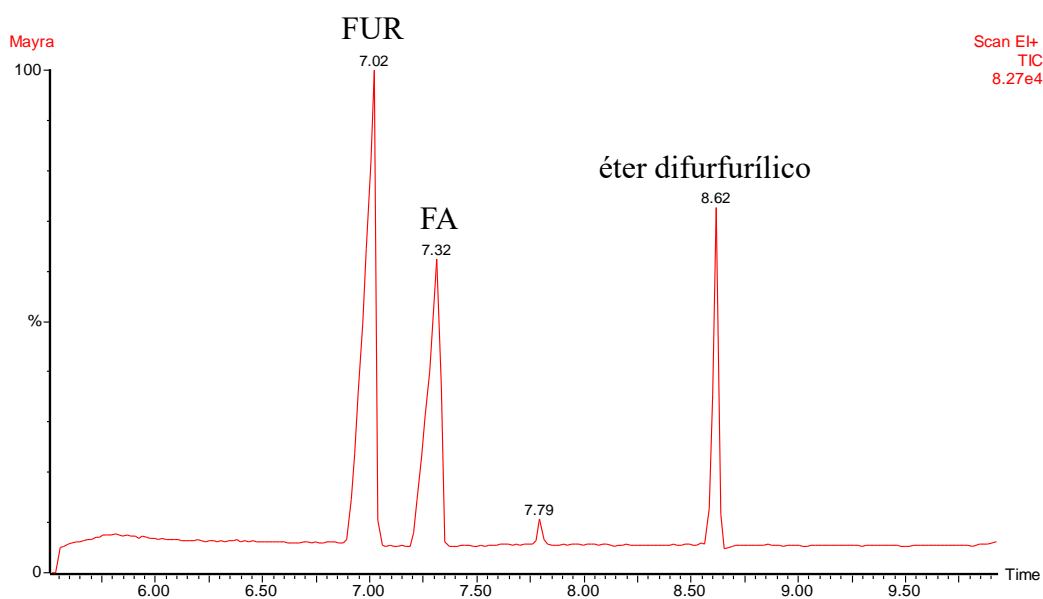


Figura A6 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 20% Cu/Nb₂O₅.

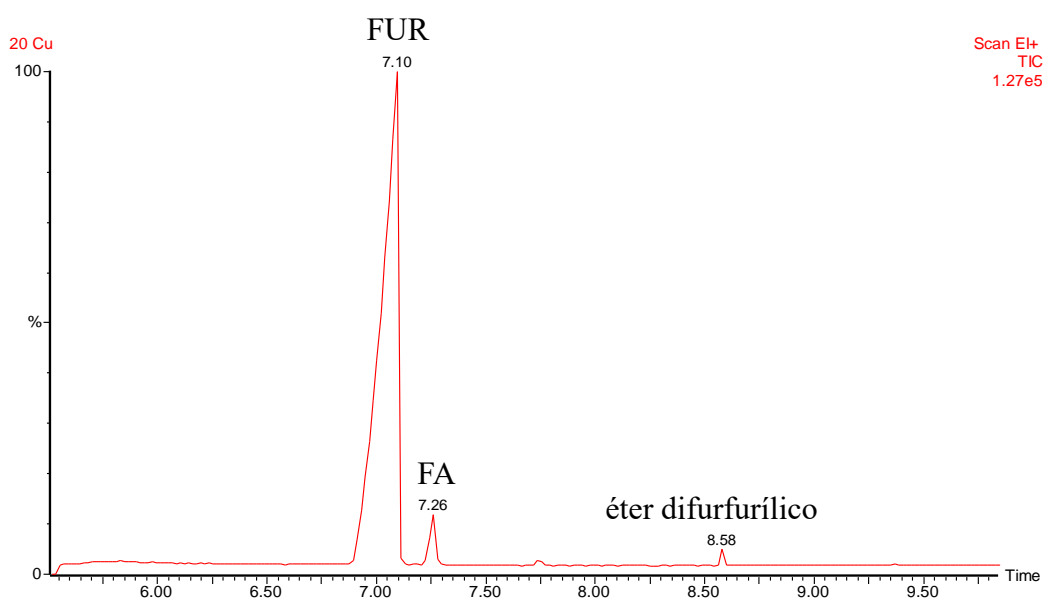


Figura A7 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 5% Pd/Nb₂O₅.

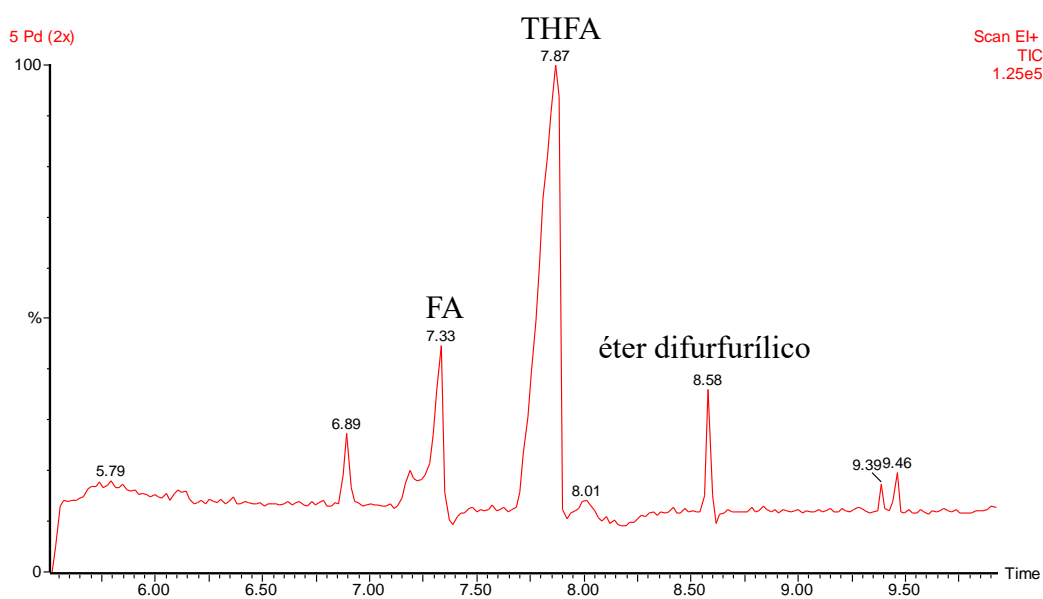
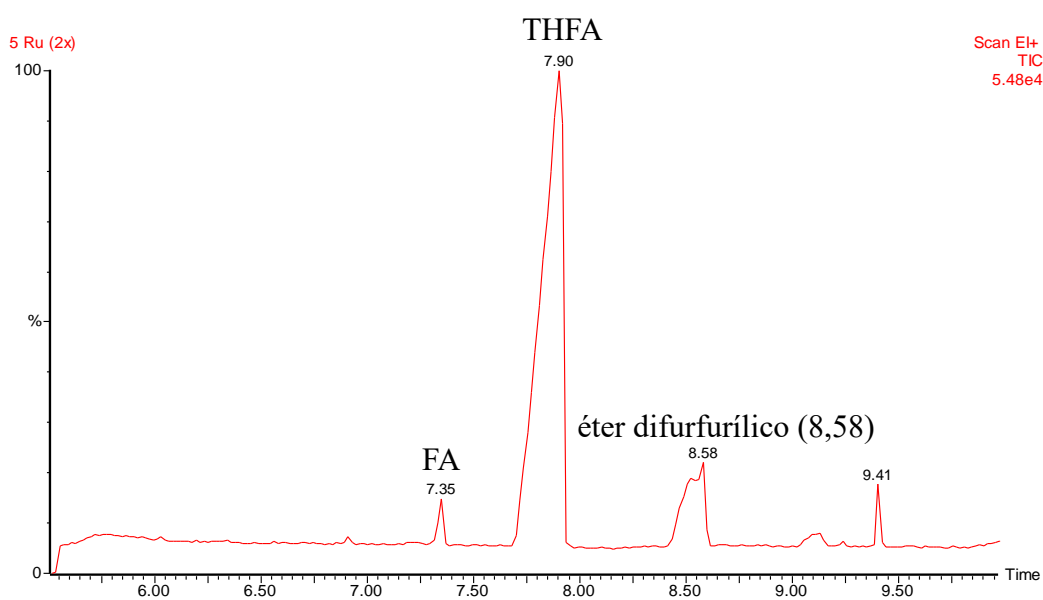


Figura A8 - Cromatograma referente ao meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 5% Ru/Nb₂O₅.



様式 2

COPYRIGHT PERMISSION REQUEST FORM

Date: 08/03/2021

To: The Chemical Society of Japan
1-5, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku,
Tokyo 101-8307, Japan

Fax: +81-3-3292-6318
E-mail: info@chemistry.or.jp

From: Mayra Martinelli CostaPhone: [REDACTED]E-mail: [REDACTED]

I am preparing a paper entitled:

"Use of niobia as support in catalysts for the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid phase" (Master's thesis)

to appear in

Repositório de Produção Científica e Intelectual da UNICAMP
Repository for Scientific and Intellectual Production - University of Campinas (UNICAMP)
http://repositorio.unicamp.br/

which is published by

Sistema de Bibliotecas da UNICAMP
Library System - University of Campinas (UNICAMP)

Expected publication date: April/2021

I request your permission to include the following material in this and in all subsequent editions of this work to be published by UNICAMP Library System or its licensees for distribution throughout the world, in all media including electronic/online and microfilm.

Title of Publication: Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide

Author(s)/Editor(s): Tokio Iizuka, Kazuharu Ogasawara, Kozo Tanabe

BCSJ Title of Selection: Fig. 3. Acidity change of $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with pretreatment temperature.

Year: 1983 Vol.: 56 No.: 10Figure(s)/Table(s): Figure 3 Page(s): article page 2, journal page 2928

We hereby grant permission for the use of the material requested above.

Shinichi Suzuki
 Shin-ichi Suzuki
 Secretary-general
 The Chemical Society of Japan

Date: 10 March, 2021Our Ref. No. CY-RT 2/-011